

7. 50280
12

ACTA

LITTERARUM AC SCIENTIARUM
REGIAE UNIVERSITATIS HUNGARICAE FRANCISCO-JOSEPHINAE

ACTA

CHEMICA, MINERALOGICA ET PHYSICA

TOM. IV. Fasc. 1—2.

A M. KIR. FERENCZ JÓZSEF-TUDOMÁNYEGYETEM ÉS A ROTHERMERE-ALAP
TÁMOGATÁSÁVAL KIADJA:
AZ EGYETEM BARÁTAINAK EGYESÜLETE

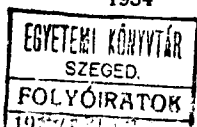
1934. SZEPTEMBER



S Z E G E D

SZEGED VÁROSI NYOMDA ÉS KÖNYVKIADÓ RT.

1934



P 9.—

ACTA
LITTERARUM AC SCIENTIARUM
REGIAE UNIVERSITATIS HUNGARICAE FRANCISCO-JOSEPHINAE

SECTIO SCIENTIARUM NATURALIUM

EDITOR:
UNIVERSITATE REGIA HUNGARICA FRANCISCO-JOSEPHINAE FUNDOQUE ROTHERMEREIANO
ADJUVANTIBUS
SODALITAS AMICORUM UNIVERSITATIS.

ACTA
CHEMICA, MINERALOGICA ET PHYSICA
Tomus IV. fasc. 1—2.
Kötet füzet

REDIGUNT:
P. FRÖHLICH, S. de SZENTPÉTERY et T. SZÉKI

A M. KIR. FERENCZ JÓZSEF-TUDOMÁNYEGYETEM
TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEI.

TERMÉSZETTUDOMÁNYI SZAKOSZTÁLY
CHEMIAI-, ÁSVÁNYTANI-, PHYSIKAI KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTIK:
Dr. FRÖHLICH PÁL, Dr. SZENTPÉTERY ZSIGMOND és Dr. SZÉKI TIBOR

A M. KIR. FERENCZ JÓZSEF-TUDOMÁNYEGYETEM ÉS A ROTHERMERE-ALAP
TÁMOGATÁSÁVAL KIADJA:
AZ EGYETEM BARÁTAINAK EGYESÜLETE.

Das Temperaturoptimum phosphoreszierender Farbstofflösungen.

von PAUL FRÖHLICH.

Mit Tafel I.

1. Der langwellige Farbumschlag.

Es ist bekannt, dass die flüssigen Farbstofflösungen fluoreszieren, im festen Zustande aber erscheint neben dem auch eine Phosphoreszenz.¹ Sie emittieren in der Fluoreszenz, und ebenso in der Phosphoreszenz eine oder mehrere, ziemlich diffuse Banden.

Bei den festen Farbstofflösungen erscheinen die in der Fluoreszenz emittierten Banden, in der Phosphoreszenzemission nur teilweise. Ausserdem stimmt die Intensitätsverteilung der Banden in der Phosphoreszenz mit der in der Fluoreszenz im Allgemeinen nicht überein, das heisst der Schwerpunkt von den zweierlei Emissionen ist auch bei derselben Farbstofflösung nicht derselbe.² So kann in der Phosphoreszenz eine Bande eventuell mit relativ grosser Intensität auftreten, die in der Fluoreszenz derselben Farbstofflösung nur mit einer kleinen Intensität erscheint. Beleuchtet man eine feste Farbstofflösung, so wird sie mit einer gewissen Farbe fluoreszieren, je nach dem Schwerpunkte der Fluoreszenzemission; wenn man jetzt das erregende Licht ausschaltet, so wird eventuell in der Emission ein sprungmässiger Farbumschlag auftreten, da sich der Schwerpunkt der Emission in der Phosphoreszenz verschieben kann.

¹ E. WIEDEMANN: Wied. Annalen, 1888, Bd. 34, S. 449.

² LOMMEL: Wied. Annalen, 1887, Bd. 30., S. 479., E. Wiedemann u. G. G. Schmidt: Wied. Annalen, 1895, Bd. 56, S. 247, Kayser: Handbuch der Spektroskopie Bd. V. PRINGSHEIM u. WAWILOW: Zeitschr. für Physik, 1926, Bd. 37, S. 705.

Nach den Untersuchungen von PRINGSHEIM u. WAWILOW³ tretet dieser Farbumschlag gegen die längeren Wellen auf. Es besteht nämlich nach ihren Resultaten der Unterschied zwischen der Emission der festen und flüssigen Farbstofflösungen nicht nur darin, dass bei den festen Farbstofflösungen ein Teil der, in der Fluoreszenz emittierten Banden phosphoreszenzfähig geworden ist, sondern, dass neben der von flüssigen Farbstofflösungen emittierten Bande eine neue, phosphoreszenzfähige Bande erscheint, die sie Phosphoreszenzbande nannten. Diese Phosphoreszenzbande befindet sich immer gegen längere Wellen, als die ursprüngliche Fluoreszenzbande, ausserdem ist sie in der Fluoreszenz relative von kleiner Intensität. Gerade umgekehrt steht die Sache in der Phosphoreszenz. Die kurzwellige Fluoreszenzbande, die bei den flüssigen Lösungen charakteristisch ist, kann zwar hier auch erscheinen, aber nur mit einer kleinen Intensität, mit kurzer Abklingung und bei hohen Temperaturen. Mit grosser Intensität wird nur die langwellige Phosphoreszenzbande emittiert, und mit abnehmender Temperatur wird dieselbe immer mehr dominieren, so dass bei der Temperatur der flüssigen Luft nur mehr diese Bande allein in der Phosphoreszenz erscheinen wird. Da die Intensität dieser Bande in der Fluoreszenz auch bei tiefen Temperaturen sehr schwach bleibt, im Vergleiche zu der kurzwelligen Fluoreszenzbande, so muss bei dem Übergange von der Fluoreszenz in die Phosphoreszenz ein Farbumschlag gegen das Rote auftreten.

Demnach wäre also nicht nur der Übergang von der Fluoreszenz in die Phosphoreszenz sprungmässig, welcher Sprung sich durch den Farbumschlag zeigt, sondern es müsste auch der Übergang von der Fluoreszenzfähigkeit in die Phosphoreszenzfähigkeit unstetig sein. Dies sah man bestätigt, da man die Emission einer wässerigen Lösung mit einer getrockneten Gelatine oder Zuckersiruplösung desselben Farbstoffes verglich. Die wässerige Lösung fluoreszierte nur, die Gelatinöse- oder Zuckerlösung aber phosphoreszierte auch neben der Fluoreszenz, und in der Emission der phosphoreszenzfähigen Gelatine- oder Zuckerlösung trat, im Vergleich zu der wässerigen Lösung bei den längeren Wellen eine neue phosphoreszenzfähige Bande

³ PRINGSHEIM u. WAWILOW: 1. c.

auf. Aber der aus diesen Resultaten gezogene Schluss, dem nach der Übergang von der Fluoreszenzfähigkeit in die Phosphoreszenzfähigkeit nicht stetig wäre, sondern beim Auftreten der Phosphoreszenzfähigkeit eine neue Bande, die langwellige Phosphoreszenzbande sprunghaft auftreten würde, kann nicht befriedigend sein. Die Grundstoffe der zu vergleichenden zwei Lösungen, Wasser und Gelatine oder Zucker sind ja verschieden, und so ist es leicht möglich, dass die langwellige neue Bande mit der Phosphoreszenzfähigkeit der Lösung nichts zu tun hat, sondern nur von der Verschiedenheit der Grundstoffe herrührt.

Um die Frage zu entscheiden, ob der Übergang von der Fluoreszenzfähigkeit in die Phosphoreszenzfähigkeit stetig ist, bietet sich als einzige und ganz sichere Methode, den Farbstoff in das Lösungsmittel mit langsamer Kühlung einfrieren zu lassen. Bei dem Einfrieren wird die Lösung mit ungeändertem Grundstoff phosphoreszenzfähig, und jetzt soll geprüft werden, ob in der Emission eine neue Bande sprunghaft erscheint. Mit wässriger Lösung ist diese Untersuchung nicht möglich, weil der Farbstoff in die wässrige Lösung nicht einfriert, sondern sich ausscheidet. In einer Glyzerin- oder Alkohollösung aber friert der Farbstoff gleichmässig ein. Bei diesen Lösungen kann man es also erreichen, dass der Farbstoff mit abnehmender Temperatur beim Gefrierpunkte gleichmässig einfriert, und die Lösungen ohne Beigabe von neuen Stoffen phosphoreszenzfähig werden.

Schon die qualitativen Untersuchungen zeigten, dass die phosphoreszenzfähigen Banden in der Fluoreszenzemission schon bei höheren Temperaturen, als der Gefrierpunkt erscheinen, und bei dem Gefrieren ist in der Emission keine sprunghafte Änderung. Nach den qualitativen Beobachtungen ist daher der Übergang von der Fluoreszenzfähigkeit in die Phosphoreszenzfähigkeit stetig, bei dem Eintreffen der Phosphoreszenzfähigkeit erscheint also keine neue Phosphoreszenzbande sprunghaft, sondern diese Banden werden schon vor der Phosphoreszenzfähigkeit, in der Fluoreszenz emittiert. Dieses Resultat kann aber erst nach ausführlicher, quantitativer Untersuchung für endgültig betrachtet werden.

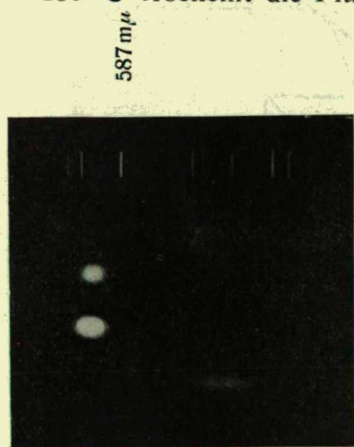
2. Der kurzwellige Farbumschlag.

Meine ausführlichen Untersuchungen über diese Frage habe ich nicht vollendet, da ich in zwischen eine Erscheinung bemerkte, deren Prüfung wichtig erschien.

Nämlich die feste Lösung von Methylviolett 3B hatte gerade das entgegengesetzte Verhalten des Pringsheim-Wawilowschen Farbumschlageffekts gezeigt. Die Glyzerinlösung von diesem Farbstoffe hat im flüssigen und festen Zustande eine starke rote Fluoreszenz. Sie emittiert eigentlich zwei Banden. Eine sehr starke rote von $690\text{ m}\mu$ bis $610\text{ m}\mu$, mit dem Schwerpunkte $650\text{ m}\mu$, und eine bläulich-grüne von $560\text{ m}\mu$ bis $430\text{ m}\mu$, mit kleiner Intensität. Mit abnehmender Temperatur wird die rote Fluoreszenz immer lebhafter, und der rote Schwerpunkt bleibt mit stetig wachsender Intensität auch noch bei der Temperatur der flüssigen Luft unverändert. Schaltet man das erregende Licht bei der Temperatur der flüssigen Luft aus, so übergeht die Emission mit einem Farbumschlag in das Nachleuchten, und es erscheint eine bläulich-grüne Phosphoreszenz. Der Schwerpunkt der Phosphoreszenzemission ist bei $475\text{ m}\mu$. Diese Farbstofflösung zeigt also bei der Temperatur der flüssigen Luft, von der Fluoreszenz in die Phosphoreszenz übergehend, einen Farbumschlag vom Roten gegen kürzere Wellen. Nach dem Pringsheim-Wawilowschen Effekt müsste aber der Farbumschlag eine entgegengesetzte Richtung haben.

So ähnlich verhält sich die Lösung Methylviolett 5B in Gelatine, in Glyzerin oder in Alkohol. Von diesem Farbstoffe bereitete ich eine Gelatineplatte von 0.6 mm Dicke, die Farbstoffkonzentration war 10^{-2} gr/cm^3 . Bei $+20^\circ\text{ C}$ fluoresziert die Platte im Roten. Die Emission spektroskopisch prüfend, erscheinen auch hier zwei Banden in der Fluoreszenz, eine rote von grosser, und eine bläulich-grüne mit kleiner Intensität. Bei derselben Temperatur zeigte sich auch eine schwache rote Phosphoreszenz von kleiner Abklingungszeit. Mit abnehmender Temperatur nimmt die rote Fluoreszenz, und auch die rote Phosphoreszenz zu. Bei -40° C fluoresziert sie im Roten bedeutend, zu der ebenfalls bedeutenden roten Phosphoreszenz kommt aber noch eine bläulich-grüne Phosphoreszenz dazu, deren Intensität klein, ihre Abklingung aber länger ist, als die

der Roten. Die Abklingungszeit der roten Phosphoreszenz ist 0.5 sec., die der bläulich-grünen 2.5 sec. Die Erscheinung spielt sich folgenderweise ab: Die Platte fluoresziert im Roten, und nachdem man das Licht sperrt, phosphoresziert sie im roten Lichte ohne Farbumschlag; nach 0.5 sec. sieht man, als ob sich von der Gelatinplatte eine rote Hülle lostrennen würde, und dann leuchtet sie noch 2 sec. lange mit bläulich-grünem Lichte. Mit weiter abnehmender Temperatur stärkt sich noch immer etwas die Fluoreszenz mit ungeändertem Schwerpunkte, die Intensität und Abklingung der roten Phosphoreszenz vermindert sich dagegen, die der bläulich-grünen nimmt aber zu. Bei -180°C erscheint die Fluoreszenz mit grosser Intensität, und



Figur 1

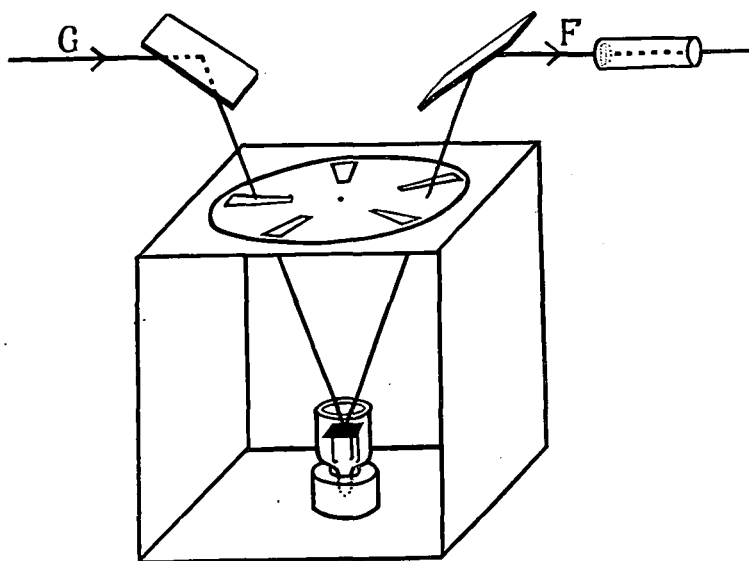
- I. ungeändertem roten Schwerpunkte, die rote Phosphoreszenz aber verschwindet gänzlich, es zeigt sich nur allein
- II. die bläulich-grüne Phosphoreszenz mit vergrösserter Intensität und mit einer Abklingung von beiläufig 10 sec.
- III.

- IV. Ähnlicherweise verhält sich auch die feste Gelatinelösung von Fuchsin. Fig. 1 zeigt die Phosphoreszenzemission der festen Fuchsinlösung in Gelatine. Die Dicke der Gelatineplatte ist 0.3
- V.

mm, die Konzentration des Farbstoffes ist 10^{-3} gr/cm^3 . Die Aufnahme wurde 0.0025 sec. nach Schluss der Erregung gemacht, mit einer Expositionzeit von 3 Stunden. In der ersten Reihe der Figur ist das Vergleichsspektrum von He zu sehen die Expositionzeit war hier 15 sec. Die Reihe II. enthält die Phosphoreszenzmission bei $+100^{\circ}\text{C}$, mit dieser Farbsofflösung wurde bei dieser Temperatur keine Aufnahme gemacht. In der Reihe III. befindet sich die Phosphoreszenzmission bei $+20^{\circ}\text{C}$, in der Reihe IV. die Emission bei -40°C , und schliesslich in der Reihe V. dieselbe bei -180°C . Man sieht, dass die Intensität der roten Emissionsbande von der Reihe III. bis IV. zunimmt,

bis zur Reihe V. aber verschwindet sie gänzlich, dagegen erscheint hier die kurzwellige bläulich-grüne Bande.

Ausser den erwähnten Farbstoffen fand ich noch eine grosse Zahl derselben, sowie Methylenblau, Brillantgrün, Rhodamin S, Rhodamin 3B extra, usw. die in der Phosphoreszenz bei der Temperatur der flüssigen Luft von den zwei Banden, die kurzwellige emittierten, und bei denen der Übergang von der Fluoreszenz in die Phosphoreszenz mit einem Farbumschlag gegen kürzere Wellen verbunden ist. Aus dem ist ersichtlich, dass der rote Farbumschlag keine allgemeine Eigentümlichkeit der



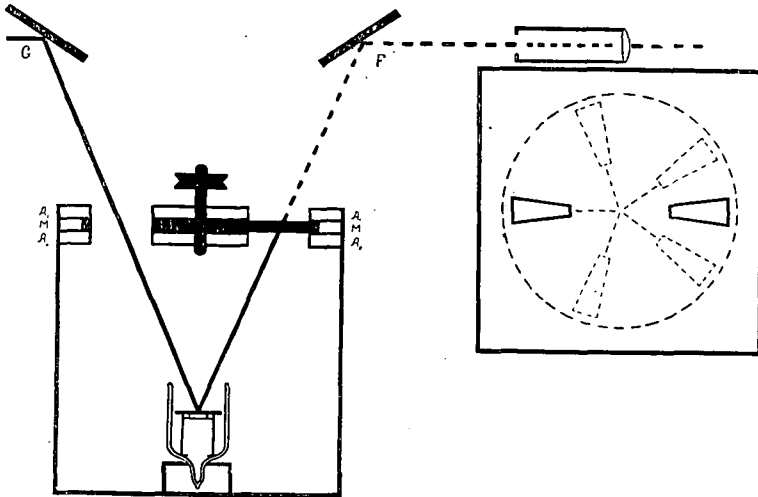
Figur 2

Emission von Farbstofflösungen ist, weil der entgegengesetzte Effekt ebenso vorkommt.

3. Experimentelle Einrichtung.

Dieses Problem steht mit der Temperaturabhängigkeit der Emission von Farbstofflösungen in engstem Zusammenhange. Um die Temperaturabhängigkeit zu untersuchen, konstruierte ich ein Phosphoroskop, in dem der Phosphor sich in horizontaler Lage befand. Es ist eigentlich eine Vereinfachung des Becquerelschen Phosphoroscops.

Es besteht wesentlich aus einer horizontal rotierenden Scheibe, welche fünf symmetrisch liegende Öffnungen hatte (Fig 2). Die Scheibe bildet das Deckblatt einer gut geschlossenen Kamera, in die ich in der Richtung der Drehachse ein Dewarglas oder eine elektrische Heitzvorrichtung stellte. Den zu prüfenden Phosphor legte ich auf das sich im Dewarglas befindende kleine Tischchen, oder auf die Heitzvorrichtung: Das Licht einer Bogenlampe von 30 Amp. wurde mit einem ebenen Spiegel auf den Phosphor reflektiert, und mit einem zweiten ebenen Spiegel wurde das Phosphoreszenzlicht auf den



Figur 3

Spalt des Spektrographen oder des Spektroskops gebracht. Die Erregung und die Beobachtung geschahen in derselben vertikalen Ebene. Da die Scheibe eine ungerade Zahl von Öffnungen hat, können die Wege vom erregenden Lichte zum Phosphor, und vom Phosphor zum Spektrographen niemals zur selben Zeit offenstehen. Ich muss noch bemerken, dass sich die rotierende Scheibe zwischen zwei fixstehenden Scheiben bewegte. Letzteren hatten zum Erregen und Beobachten ebenfalls je eine Öffnung. Diese Öffnungen wurden durch die rotierende Scheibe periodisch geöffnet und geschlossen, aber zur selben Zeit standen sie niemals offen. In dem Querschnitte des Phosphoroskops (Fig. 3) sind $\overline{A_1 A_1}$ und $\overline{A_2 A_2}$ die

fixe Scheiben, $\overline{M M}$ die rotierende Scheibe. Die Fig. 3 zeigt eben den Moment, als sich der Weg des erregenden Lichtes sperrte, und die Öffnungen an den fixen Scheiben zum Beobachten frei wurden. Es wurde überhaupt immer Sorge getragen, dass zum Beobachter ausschliesslich nur Phosphoreszenzlicht gelangen soll. Die Winkelgeschwindigkeit der rotierenden Scheibe wurde so gewählt, dass die Phosphoreszenz 0.0025 sec. nach der Erregung zu beobachten war.

War es eine flüssige Farbstofflösung, so brachte ich sie auf einer Glasplatte oder in einem kleinen Glasschüsselchen auf das sich im Dewarglas befindene Tischen. Meistens aber habe ich gelatinöse Farbstofflösungen geprüft, die im festen Zustande eine plattenartige Form hatten. Diese waren in eine Metallschatulle eingesetzt, welche nur gerade eine Öffnung zum Erregen und Beobachten hatte, sonst umhüllte sie den Phosphor gänzlich. Sie war mit der Kühl- oder Heitzvorrichtung fest in Berührung, und übertrug deren Temperatur auf den Phosphor. Die Kühl- oder Heitzvorrichtung stand samt dem Phosphor unter einer Glasglocke, deren Raum mit Phosphorpenoxid sorgfältig getrocknet wurde.

Zu den photographischen Aufnahmen diente ein kleiner Zeiss-Spektrograph mit Glasoptik und Ilford Panchromatic Hypersensitiv Photographenplatten. Die Empfindlichkeit dieser Platten ist sehr gross, aber an der Grenze von Grün und Blau hat sie ein Minimum. Deswegen war es manchmal notwendig die im Grünlich-blauen empfindliche Agfa Isochrom Platte zu benutzen. Die Expositionszeit bewegte sich je nach der Emissionsintensität des Phosphors zwischen 15 Min. und 8 Stunden. Bei visueller Beobachtung wurde der Spektrograph mit entsprechenden Spektroskope ersetzt.

Wie man die phosphoreszierenden Gelatinplatten bereitet, habe ich in einem, meiner früheren Arbeiten ausführlich beschrieben.⁴

⁴ P. FRÖHLICH: Math. és Term. Értésítő (Math. und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Ungarischen Akademie) 1930, Bd. XLVII, S. 80.

4. Das Temperaturoptimum der Emission.

Die Emission habe ich meistens bei vier verschiedenen Temperaturen untersucht, bei $+100^{\circ}\text{C}$, $+20^{\circ}\text{C}$, -40°C und -180°C . Wenn es sich für notwendig zeigte, geschahen auch bei zwischenliegenden Temperaturen Beobachtungen. Über $+120^{\circ}\text{C}$ kann man nicht gehen, weil da an der Gelatineplatte Bläschen entstehen, und die Platte sich deformiert.

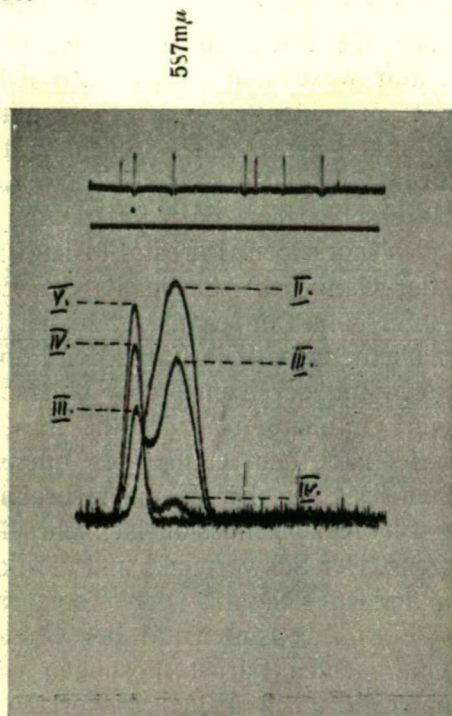
Ich fand, dass die Intensität der Phosphoreszenzbanden von der Temperatur wesentlich abhängt. Zu jeder Bande gehört diesbezüglich eine günstigste, also eine optimale Temperatur. Über und unter der optimalen Temperatur nimmt die Intensität der Bande ab. Die optimale Temperatur der Banden ist bei den verschiedenen Farbstoffen, und bei den verschiedenen Banden derselben Farbstofflösung meistens verschieden, auch der Gang des Abnehmens der Emissionsintensität über und unter dem Temperaturoptimum ist bei verschiedenen Banden nicht derselbe. Die Farbe der Phosphoreszenzemission ändert sich mit der Temperatur einerseits nach dem, welche Bande ihr Optimum in der Nähe dieser Temperatur hat, und anderseits nach dem Gange der Intensitätsänderung der verschiedenen Banden. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität in der Fluoreszenzemission ist nicht dieselbe, als bei der Phosphoreszenz. Der Schwerpunkt und die Farbe der Fluoreszenzemission ändern sich mit der Temperatur praktisch nicht, sondern die Emissionsintensität der Fluoreszenzbanden von den hier untersuchten Farbstofflösungen wächst mit abnehmender Temperatur nach meinen bisherigen Untersuchungen stetig. Aus alldem geht hervor, dass beim Übergang von der Fluoreszenz in die Phosphoreszenz ein Farbumschlag auftreten kann, deren Richtung einerseits durch den stabilen Schwerpunkt der Fluoreszenzemission, anderseits durch den sich ändernden Schwerpunkt der Phosphoreszenzemission bestimmt ist. Der Farbumschlag ist also die Folge des heterogenen Verhaltens der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzemission bei Temperaturänderungen.

Von der grossen Zahl der diesbezüglichen Resultaten will ich hier nur einige typische mitteilen.

Die Konzentration der festen Gelatinelösung von Eryth-



rosin purum (Grübler) war 10^{-2} gr/cm³, die Dicke der Platte 0.1 mm. Diese Farbstoffplatte zeigt bei jeder Temperatur eine gelblich-grüne Fluoreszenz, welche bei hoher Temperatur mit orangem, bei tiefer Temperatur mit rotem Farbumschlag, also immer gegen längere Wellen in die Phosphoreszenz übergeht. Die Phosphoreszenz hat bei -180° C eine Abklingungszeit von ungefähr $\frac{3}{4}$ sec.



Figur 4b

(Die mit „a“ bezeichneten Figuren sind auf der Tafel I. zu sehen.)

Die Phosphoreszenzemission habe ich hier, und auch in den folgenden Fällen auf der schon erwähnten Weise photographiert. Fig. 4a zeigt die Photographie der Phosphoreszenzemission der festen Erythrosinlösung in Gelatine bei den vier Temperaturen. Die Expositionszeit war 15 min. Fig. 4b ist das registrierte Bild der Photographenplatte. Ober $+100^{\circ}$ C wurde keine Aufnahme gemacht, da man hier schwer entscheiden kann, ob nicht die Deformation der Platte die eventuelle Änderung in der Emission verursacht. Auf der Photographenplatte

sieht man zwei Emissionsbanden. Bei der optimalen Temperatur ist das Maximum der langwelligen Bande bei $\lambda = 662 \text{ m}\mu$, das der kurzwelligen bei $\lambda = 582.9 \text{ m}\mu$. Die Wellenlänge der Maxime kann man natürlich nur dann genau bestimmen, wenn die Banden voneinander getrennt sind. Mit Änderung der Temperatur zeigen sie eine kleine Schwankung.

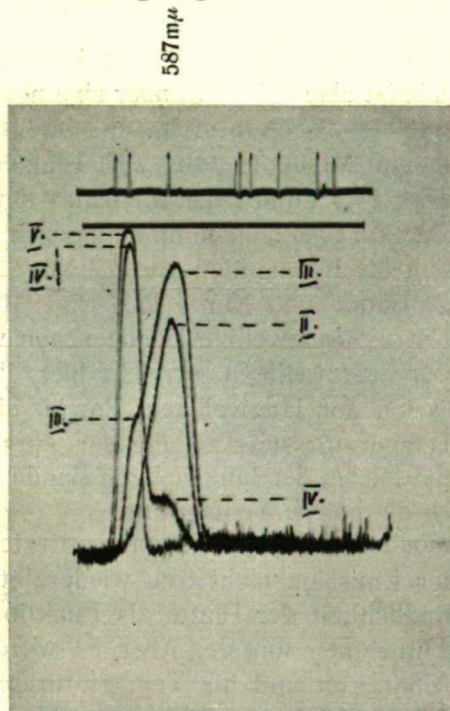
Diese Emission ist ein typischer Fall des Pringsheim-Wawilowschen Effekts. Die langwellige Bande erreicht ihre maximale Intensität bei -180° C (Bande und Kurve V). Das Optimum dieser Bande ist also -180° C , oder eine noch tiefere Temperatur. Bei derselben Temperatur hat die Intensität der kurzwelligen Bande ein Minimum. Bis zur Temperatur -40° C (Bande und Kurve IV.) nimmt die Intensität der langwelligen Bande ab, die der kurzwelligen nimmt hingegen zu. Im selben Sinne ändern sich die Intensitäten gegen höhere Temperaturen weiter ($+20^\circ \text{ C}$, Bande und Kurve III). Bis $+100^\circ \text{ C}$ (Bande und Kurve II.) ist die langwellige Bande schon verschwunden, die Intensität der kurzwelligen erreicht hier ihren grössten Wert. Die Emission der langwelligen Bande nimmt also mit abnehmender Temperatur stets zu, die der kurzwelligen stets ab. Das Optimum ist bei der langwelligen Bande die tiefste, bei der kurzwelligen die höchste Temperatur.

Ich muss noch bemerken, dass das registrierte Bild die Energieverteilung der Emission nicht treu wiedergibt, da man hier auch die Empfindlichkeit der Platte als Funktion der Wellenlänge in betracht nehmen müsste. Aber es wurde festgestellt, dass sich der Charakter und die Temperaturabhängigkeit der Emission auf dem registrierten Bilde auch dann nicht wesentlich ändert, wenn man die Empfindlichkeit der Platte in betracht nimmt, nur das Maximum der roten Banden vergrössert sich, und verschiebt sich gegen längere Wellen. Dies bezieht sich auch auf die folgenden Aufnahmen.

Der nächst geprüfte Farbstoff ist die feste Gelatinelösung von Eosin A Salzfrei. Die Dicke der Platte war 0.1 mm , die Konzentration $10^{-1.76} \text{ gr/cm}^3$. Auch diese Platte zeigt bei jeder Temperatur eine gelblich-grüne fluoreszenz und diese geht bei hohen Temperaturen mit einem orangen, bei tiefen Temperaturen mit einem roten Farbumschlag in die Phosphoreszenz. Die Abkligungszeit der Phosphoreszenz war bei -180° C 1.5 sec .

Fig. 5a und 5b zeigen die Photographie der Phosphoreszenz-emission, mit einer Expositionszeit von 25 min., und dieselbe registriert. Auch hier finden wir zwei Banden. Bei der optimalen Temperatur ist das Maximum der langwelligen Bande bei $\lambda = 669.4 \text{ m}\mu$, das der kurzwelligen bei $\lambda 576.3 \text{ m}\mu$.

Die Temperaturabhängigkeit der langwelligen Bande stimmt mit der Vorherigen ganz überein. Die Intensität ist bei

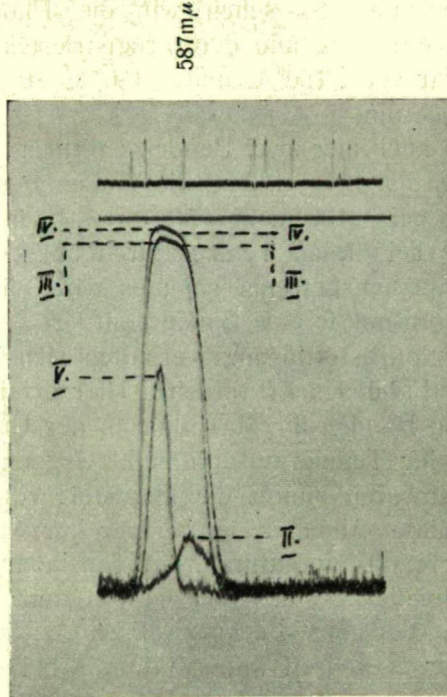


Figur 5b

—180° C am grössten, diese oder eine noch tiefere Temperatur ist also das Optimum dieser Bande. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität stets ab, und bei +100° C verschwindet die Bande gänzlich. Die kurzwellige Bande aber verhält sich schon anders, als die des Erythrosins. Bei —180° C wird diese Bande garnicht emittiert, bei —40° C erscheint sie schon, bei weiterer erhöhung der Temperatur nimmt die Intensität allmählich zu, und bei +20° C (Bande und Kurve III) erreicht sie ihr Maximum. Mit weiter zunehmender Temperatur nimmt

die Intensität wieder ab, so dass sie bei $+100^{\circ}\text{C}$ kleiner ist, als bei $+20^{\circ}\text{C}$.

Bei diesem Farbstoff ist also das Optimum der langwelligen Bande die tiefste Temperatur, und ihre Intensität wird mit wachsender Temperatur allmählich schwächer, das Temperaturoptimum der kurzwelligen Bande ist in der Umgebung von



Figur 6b

$+20^{\circ}\text{C}$, bei höherer und tieferer Temperatur verkleinert sich ihre Intensität.

Die feste Gelatinelösung von Rhodulin Orange (Grübler) hatte die Konzentration $10^{1.25}$ gr/cm³, die Dicke der Platte war 0.1 mm. Diese Platte zeigte auch bei jeder Temperatur eine gelblich-grüne Fluoreszenz. Die Fluoreszenz übergeht bei ungefähr $+100^{\circ}\text{C}$ mit gelbem, gegen $+20^{\circ}\text{C}$ mit orangem, und bei -180°C mit rotem Farbumschlag in die Phosphoreszenz. Die Abklingungszeit ist bei -180°C 8.5 sec. Der Farbumschlag richtet sich also auch hier immer gegen die längeren Wellen.

Mit abnehmender Temperatur entfernen sich die Schwerpunkte der Fluoreszenz und Phosphoreszenz von einander, und zwar wie auch in den vorgehenden Fällen, in solchem Sinne, dass sich der Schwerpunkt der Phosphoreszenzemission bei tieferen Temperaturen allmählich gegen die längeren Wellen verschiebt.

In Fig. 6a und 6b sehen wir die Photographie der Phosphoreszenzemission, und deren registriertes Bild. Die Expositionszeit war bei $+100^{\circ}\text{C}$ und -180°C 20 min., bei $+20^{\circ}\text{C}$ und -40°C 5 min.

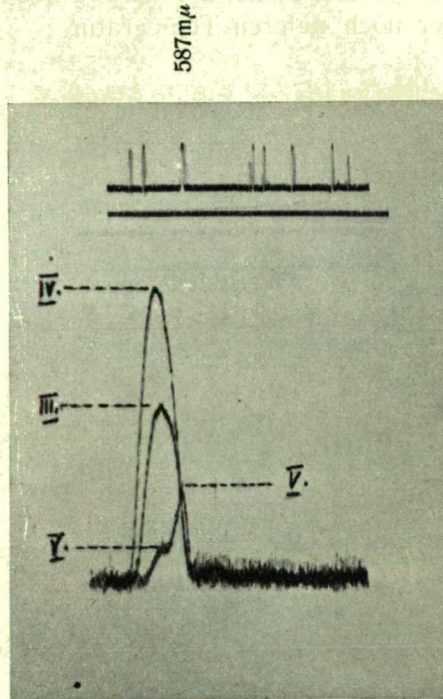
Es werden auch hier zwei Banden emittiert, das Maximum der langwelligen hat bei -180°C die Wellenlänge $\lambda = 662\text{ m}\mu$, die kurzwellige bei $+100^{\circ}\text{C}$ $\lambda = 582.0\text{ m}\mu$. Es ist zweckmässig die Maxime bei diesen Temperaturen anzugeben, weil die Banden hier gänzlich getrennt sind, es wird nämlich bei diesen Temperaturen nur je eine Bande emittiert.

Bei dieser Farbstofflösung verhalten sich beide Banden anders, als im Falle des Erythrosins. Hier erreicht die Intensität von beiden Banden ihr Maximum in der Umgebung -40°C , da ist also ihr Temperaturoptimum. Gegen höheren oder tieferen Temperaturen nimmt die Intensität von beiden Banden ab, aber diese Abnahme ist bei der kurzwelligen Bande gegen die tieferen Temperaturen, bei der langwelligen gegen die höheren schneller. So, dass bei -180°C nur die langwellige Bande, bei $+100^{\circ}\text{C}$ nur die kurzwellige emittiert wird, aber beide mit einer kleineren Intensität, als bei -40°C oder $+20^{\circ}\text{C}$.

Die Konzentration der festen gelatinösen Lösung von Rhodamin S war 10^{-2} gr/cm^3 , die Dicke der Platte 0.3 mm. Bei $+100^{\circ}\text{C}$ wurde diese Platte nicht untersucht, da die 0.3 mm dicke Gelatineplatte bei dieser Temperatur im grossen Masse Bläschen bekam und sich sehr deformierte.

Auch diese Farbstofflösung hat bei jeder Temperatur eine gelblich-grüne Fluoreszenz. Bei $+20^{\circ}\text{C}$ zeigt sie mit einem langwelligen Farbumschlag eine orange Phosphoreszenz, bei -180°C verhält sie sich ähnlich, als Methylviolett 5B bei der Temperatur -40°C . Sie phosphoresziert nämlich nach Schluss der Erregung mit einem langwelligen Farbumschlag im Orangen, nach 3 sec. verschwindet die orange Emission, aber es erscheint mit kurz-

welligem Farbumschlag eine noch 2.5 sec. dauernde, grünlich-blaue. Die in der Phosphoreszenz bei -180° C emittierten, zwei Banden haben also nicht dieselbe Abklingungszeit. Die der langwelligen Bande ist 3 sec., die der kurzwelligen 5.5 sec. Dem entsprechend erscheint beim Übergang von der Fluoreszenz in die Phosphoreszenz ein zweifacher Farbumschlag. Diese Erscheinung ist natürlich nur dann zu sehen, wenn man



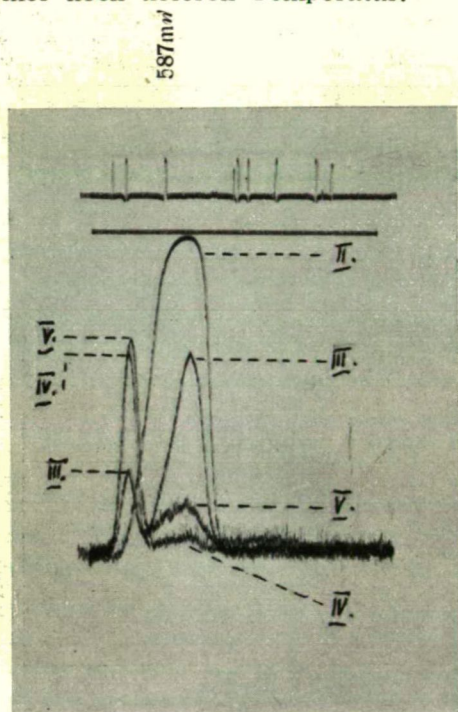
Figur 7b

die Emission bis zum Ende der Abklingung verfolgt. Bei schnell rotierendem Phosphoroskop sieht man den zweifachen Farbumschlag nicht.

Fig. 7a ist die Photographie der Emission von dieser Farbstoffplatte, Fig. 7b ist dieselbe registriert. Die Expositionszeit war 3 Stunden. Auf der Photographie sind zwei Banden zu sehen, eine langwellige, mit dem Maximum $\lambda = 636.2 \text{ m}\mu$, und eine kurzwellige mit dem Maximum $\lambda = 582.8 \text{ m}\mu$. Die Wellenlängenwerte sind bei der optimalen Temperatur angegeben.

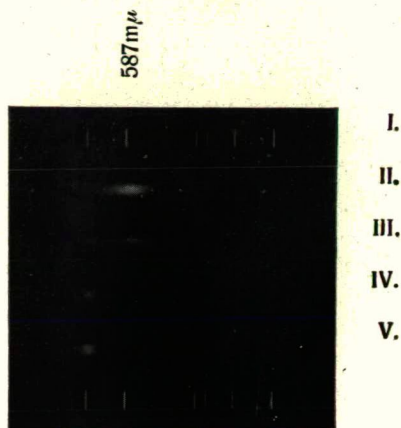
Diese Farbstoffplatte verhält sich wesentlich anders, als

die Erythrosinlösung. Die Intensität der langwelligen Bande erreicht bei -40°C ihr Maximum (Bande und Kurve IV), bei höheren und tieferen Temperaturen wird sie kleiner. Die kurzwellige Bande ist bei $+20^{\circ}\text{C}$ und -40°C noch garnicht zu sehen, sie erscheint erst bei -180°C (Bande und Kurve V). Die optimale Temperatur der langwelligen Bande ist daher in der Umgebung von -40°C , die der kurzwelligen ist bei -180°C , oder bei einer noch tieferen Temperatur.

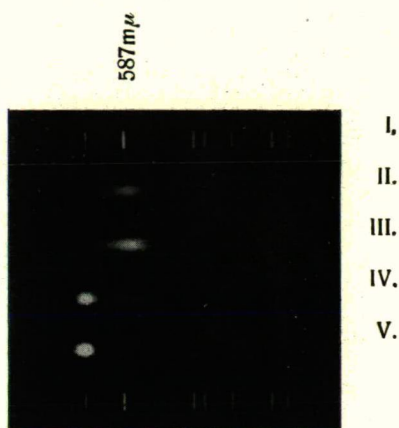


Figur 8b

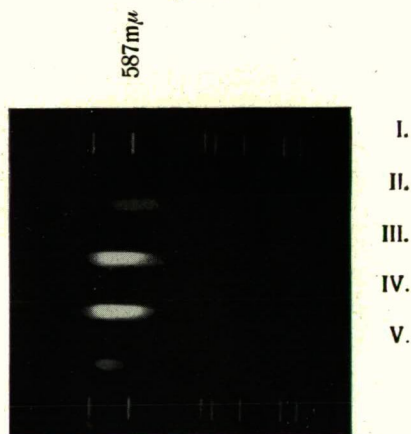
Es wurde auch Eosin w. gelblich (Grübler) in Gelatine untersucht, die Konzentration war 10^{-4} gr/cm³, die Dicke der Platte 0.1 mm. Die Platte fluoreszierte bei jeder Temperatur im Grünen, bei hohen Temperaturen hat sie eine gelblich-grüne Phosphoreszenz. Bei -180°C aber übergeht sie mit zweifachem Farbumschlag in die Nachleuchtung. Sie phosphoresziert nach Schluss der Erregung 3 sec. lang gelblich-grün, aber nach der Abklingung emittiert sie noch 2 sec. weiter mit kurzwelligen Farbumschlag eine bläulich-grüne Phosphoreszenz.



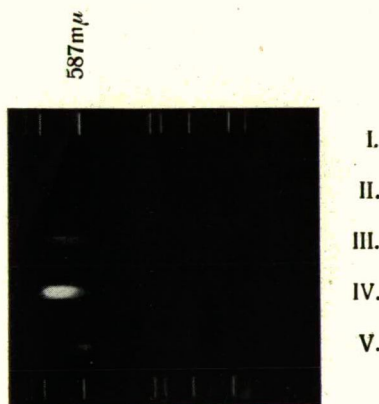
Figur 4a



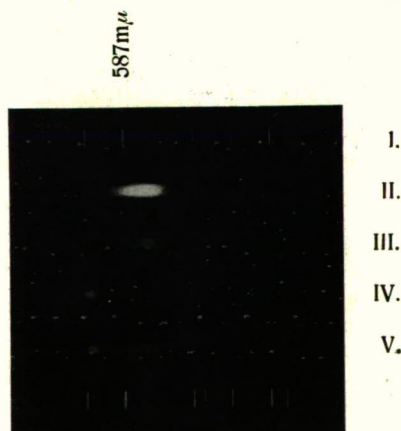
Figur 5a



Figur 6a



Figur 7a



Figur 8a

Fig. 8a und 8b zeigen die Emission dieser Farbstoffplatte photographiert. Die Expositionszeit war 30 min. Es sind auch hier zwei Banden zu sehen, eine langwellige mit dem Maximum $\lambda = 653.7 \text{ m}\mu$, der Wellenlängenwert bezieht sich auf -180° C (Bande und Kurve V), und eine kurzwellige mit dem Maximum $554.4 \text{ m}\mu$, hier ist der Wellenlängenwert bei $+100^\circ \text{ C}$ angegeben. Die Temperaturabhängigkeit der langwelligen Bande zeigt nichts Besonderes. Die der kurzwelligen aber verhält sich wesentlich anders, als in den vorherigen Fällen. Diese Bande hat nämlich bei $+100^\circ \text{ C}$ (Bande und Kurve II) ein Maximum. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Intensität (20° C , Bande und Kurve III) stets ab und erreicht bei -40° C (Bande und Kurve IV.) ihr Minimum. Bei weiter abnehmender Temperatur bis -180° C (Bande und Kurve V) nimmt die Intensität wieder zu.

Diese Bande hat also zwei Temperaturoptimune, und zwischen diesen ein Minimum.

Endlich will ich nocheinmal auf das Verhalten der gelatinösen Fuchsin Platte von 0.3 mm Dicke und 10 gr/cm^3 Konzentration aufmerksam machen (Fig. 1), wo die Fluoreszenz bei -180° C mit einfachem kurzwelligen Farbumschlag in die Phosphoreszenz übergeht, und das Maximum der langwelligen Bande bei ungefähr -40° C , das der kurzwelligen bei der tiefsten Temperatur auftritt.

Ich muss noch bemerken, dass sämtliche Aufnahmen 0.0025 sec. nach Schluss der Erregung gemacht wurden. In einem anderen Zeitpunkte der Abklingung ist im Allgemeinen die Intensitätsverteilung der Banden und auch die optimale Temperatur eine andere, als unmittelbar nach der Erregung.

Die Abklingungszeit wird bei sämtlich hier untersuchten Farbstofflösungen mit wachsender Temperatur kleiner.

Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Schliesslich möchte ich der *Rockefeller Foundation*, welche mit ihrer Unterstützung mir die Ausführung der vorliegenden Arbeit ermöglichte, und auch Frl. H. *Mischung* und Herrn A. *Darvas* für ihre Beihilfe bei den Untersuchungen meinen herzlichen Dank aussprechen.

Szeged, Jun. 1933.

* Aus der Sitzung der III. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften vom 12. Juni, 1933.

Petrologische Verhältnisse des Fehérkö-Berges und die detaillierte Physiographie seiner Eruptivgesteine.

Mit Tafeln II—V.

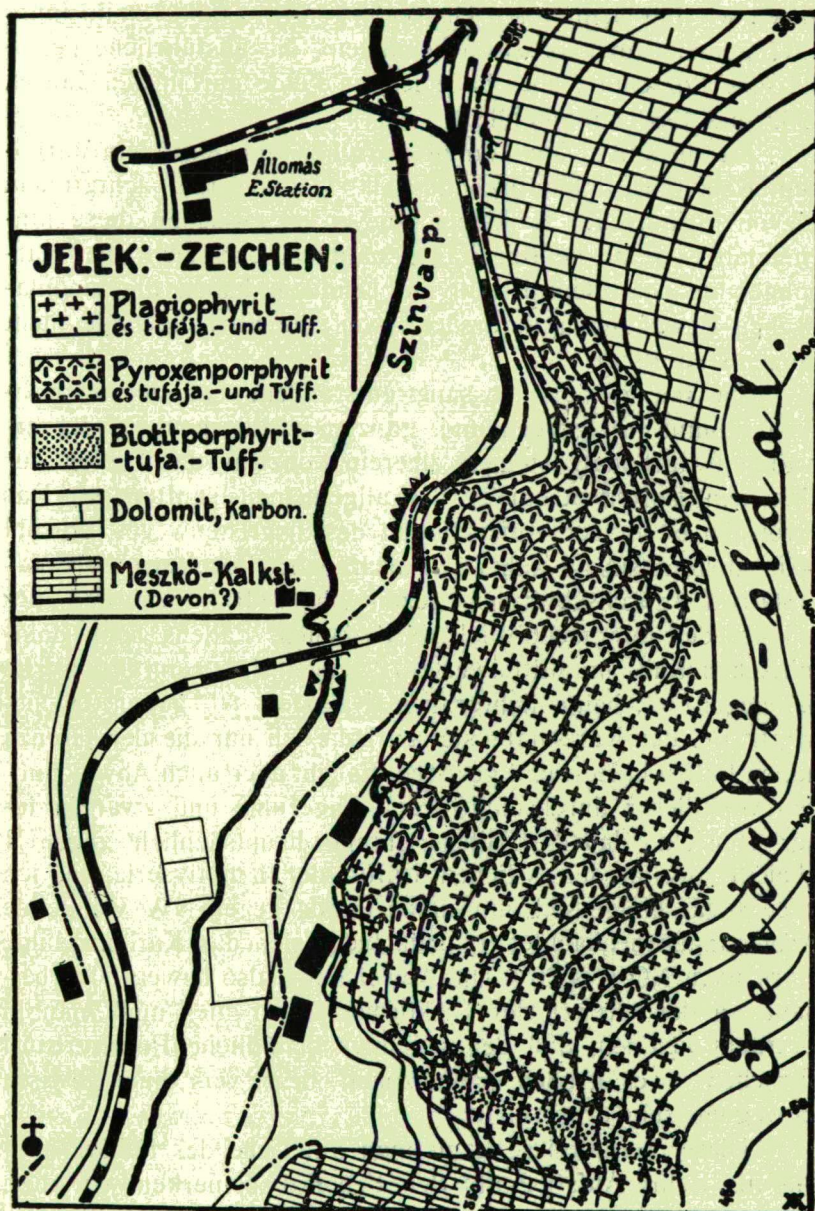
Von: S. v. SZENTPÉTERY (Szeged).

Im nördlichen Teile des Borsodheveser Bükkgebirges ziehen sich mehrere eruptive Züge, resp. eruptive Streifen hin, die aus stark gepressten Effusivgesteinen bestehen. Am besten sind jene Teile dieser Züge aufgeschlossen, welche sich von den das Lillafüred der Tal begrenzenden Bergen gegen das Tal hinziehen. Von diesen will ich jetzt vom Porphyritzuge des Fehérköberges, resp. von dem Aufbau und von der Zusammensetzung der Aufschlußreihe, welche sich auf der Seite des Tales befindet, meine Forschungsergebnisse mitteilen. Diese Aufschlüsse zeigen die Ausbildung des ganzen Zuges recht gut, da er vom Tale gerade quer durchschnitten wird. Die Gesteine dieser Aufschlüsse sind die verhältnismäßig frischesten unter den vom Tal aufgeschlossenen eruptiven Zugteilen. Die bei Lillafüred in den letzteren Jahren vollzogenen grosszügigen Strassenarbeiten haben den Zug noch besser aufgeschlossen.

Die Gegend hat Dr. Z. SCHRÉTER in den Jahren 1915 und 1916 geologisch aufgenommen.² Speziell die Fehérkögegend

¹ Den einen Teil dieser Abhandlung habe ich in der Sitzung der III. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften vom 23. April 1934 in Budapest vorgetragen, den anderen Teil aber habe ich in der Fachsitzung der Naturwissenschaftlichen Klasse der Gesellschaft der Freunde der Kgl. Ung. Franz-Josef Universität am 16. Mai 1934 in Szeged vorgelesen.

² Jahresbericht der Kgl. Ung. Geologischen Anstalt f. 1915 (p. 383—399) und f. 1916 (p. 369—382). Budapest.



Profil des Fehérkőberges bei Lillafüred.
Massstab zka 1:2700

haben wir mit dem Herrn Obergeologen, Z. SCHRÉTER im Jahre 1917 gemeinsam geologisch begangen³, die ausführliche petrologische Forschung aber habe ich im Felde nur in den Jahren 1932 und 1933 durchgeführt.

Der eruptive Zug kommt zwischen dunkelgrauem karbonem Kalkstein, dolomitischem Kalk, Dolomit und lichtgrauem (devon? triadisch?) Kalkstein vor, er ist zwischen diese hineingefaltet. Seine heutige Lage, nämlich daß sich die Karbongebilde ober dem Eruptivum befinden, haben die kinematischen Bewegungen verursacht, weil die Karbongebilde nicht jünger sind als er.

Die infolge der Pressung entstandene Schieferungsrichtung stimmt im großen und ganzen mit derjenigen der erwähnten Karbonatgesteinen überein, obzwar das Fallen der einzelnen Porphyritschiefer im allgemeinen sanfter ist. Das Streichen ist in den Aufschlüssen des Touristenweges, sowohl beim dolomitischen Kalk, als auch beim Porphyrit WNW—OSO-lich (durchschnittlich gegen 290° — 110°), während der Winkel des durchschnittlich NNÖ-lichen Fallens beim dolomitischen Kalk im Mittelwerte 72° gegen 15° , beim Pophyrite 52° gegen 16° , beim lichtgrauen Kalkstein 60° gegen 18° beträgt.⁴ Bei den Karbonatgesteinen habe ich nur die der Grenze nahen Fallen in Betracht gezogen. Es gibt aber auch Abweichungen von dieser durchschnittlichen Lagerung, und zwar in jener Hinsicht, daß die Fallensrichtung hauptsächlich gegen N abbiegt, wie in der N-lichen Hälfte der Eruptivserie, ja, ich habe sogar einige sich um einige Grade gegen NW wendende Abbiegungen beobachtet. Ebenda biegt sich das Karbongebilde stark nach NO (bis 50°). Die Abweichung also bewegt sich beinahe an der Grenze der Diskordanz, aber hier muß man in Betracht nehmen, daß der sich hier befindliche Porphyrituff zwischen zwei großen Bruchzonen liegt, was eine gewisse Bewegung sehr ermöglicht.

Diese Verhältnisse kann man am Fuße des Fehérkö erfahren. Beim Aufstieg auf den Fehérkö bemerken wir aber,

³ Jahresbericht d. Kgl. Ung. Geol. Anst. f. 1917 (p. 75—88). Budapest. Ungarisch.

⁴ Die Lagerung habe ich mit dem Oelkompass nach WATTS und mit dem Universalinstrument nach BRUNTON gemessen.

daß das Streichen und Fallen, wenn auch zwischen engen Grenzen, oft Richtung wechselt, besonders gegen den Gipfel des Fehérkö finden wir Abbiegungen gegen NW. Wichtig ist aber sowohl in den unteren Aufschlüssen, als auch auf der Lehne und dem Gipfel des Berges, daß die Abwechslung der Substanz der Porphyrite und Tuffe, also die primäre Lagerung mit der Schieferung beinahe überall genau übereinstimmt.

Bei allen drei Gebilden, vielleicht am wenigsten bei dem Eruptivum, ist außer der erwähnten WNW—OSO-lichen Hauptstreichenrichtung spärlich eine andere, an manchen Stellen ganz gut sichtbare, mancherorts aber nur sehr verwaschen wahrnehmbare Richtung vorhanden, welche die Hauptstreichenrichtung unter verschiedenen Winkeln schneidet. Auf Grund der vielen Messungen beweist das annähernd durchschnittliche Ergebnis eine NS-liche Richtung, nach welcher Richtung sogar gegen das Nordende der Eruptivreihe beträchtliche Absonderungsflächen vorkommen, während beim lichtgrauen (devonen?) Kalkstein solche direkt häufig sind. Das im großen und ganzen W-liche Fallen dieser Richtung ist ebenfalls ziemlich steil, aber die Winkel sind sehr verschieden. Diese NS-liche Richtung ist wahrscheinlich das Ergebnis eines älteren Deformationsvorganges, welchen die neueren starken tektonischen Bewegungen größtenteils wieder deformierten und ersetzten.

Beim Straßenbau kann man in den im Eruptivkörper entstandenen großen Aufschlüssen auch Spuren von Verwerfungsbewegungen beobachten. Es ist interessant, daß diese Bruchs-, Bewegungsrichtungen in den meisten Fällen mit der Hauptstreichenrichtung zusammenfallen. Die mit der Streichenrichtung Winkel bildenden, gewöhnlich sehr schmalen, reibungsbrekziösen Linien sind nur spärlich, welche bereits sozusagen gänzlich vernarbt sind und das zerriebenes Material sich überall zu einem festen Gestein zusammensetzte. Dies sind vielleicht ältere kinetische Richtungen.

In der Felsenserie sind aber reichlich solche Zwischenräume, die mit Gesteinsfragmenten ausgefüllt sind, manchmal in der Breite von mehreren m (der größte ist 20 Schritte breit) und die kleineren und größeren Gesteinsbruchstücke sind in gänzlich zersetztes, verwittertes, manchmal tonartiges

Material eingebettet. Diese Zwischenräume fallen mit der Schieferungsrichtung gewöhnlich im ganzen-grossen zusammen. Wenn wir diese Gesteinsbruchstücke näher untersuchen, erfahren wir, daß sie manchmal eine reibungsbrekziöse Struktur besitzen, so, daß die Wahrscheinlichkeit nahe steht, daß sie ebenfalls Bruchlinien, Bewegungsrichtungen anzeigen. An anderen Stellen habe ich keine solchen Reibungsbrekzien gefunden, sie scheinen ganz einfach gehängeschuttartige Stücke, so habe ich keinen Beweis dafür, daß alldiese, mit Fragmenten ausgefüllte Zwischenräume Bruchlinien entsprechen. Sie sind häufig wirklich schmale, grabenförmige Vertiefungen, die meist Porphyrite und Tuffserien verschiedenen Materials von einander trennen, obzwar sie in einer aus ebendemselben Gestein bestehenden Serie auch vorkommen. Die die Zwischenräume ausfüllenden Fragmente bestehen stellenweise hauptsächlich aus einheitlichem Gestein, an mehreren Stellen aber ist das Gebrockel verschieden. Im ersten Falle ist es leicht das Wohingehören zu bestimmen, im letzteren Falle aber nahm ich in Betracht, daß die vorherrschende Gesteinsart aus welcher der begrenzenden Felsenmassen entstammt. Oft kommt es vor, daß in einem Teil dieses mit Fragmenten angefüllten Zwischenraumes das eine, am anderen Teile das andere anstehende Grenzgestein das Vorherrschende ist.

Den eruptiven Zug teilt von dem brekziösen, karbonen dolomitischen Kalk, als auch vom lichtgrauen (devonen? triadischen?) Kalkstein eine tektonische Grenze ab (mit Gesteinsfragmenten ausgefüllte Felsenlücken, unter deren Gesteinstücken ich in mehreren Fällen Reibungsbrekzien gefunden habe), längs welcher in einer Breite von 5—15 m die Gesteine zerrieben sind. So können wir in diesem Teile des Tales die Altersverhältnisse betreffend keinen sicheren Anhaltspunkt finden. Aber aus den auf der Seite und auf dem Gipfel des Fehérkö-Berges gefundenen Verhältnissen können wir darauf folgern, daß nur ein kleiner Teil der Porphyrite, wenngleich ihre tektonische Lage es nicht zeigt, gleichalterig mit dem oberen Teil der Karbongebilde sein kann, ihr größerer Teil aber ist jünger. Die heutige Lage kann man also nur so verstehen, wenn wir annehmen, daß im Laufe der Dislokation das Karbongebilde sich teilweise auf dem Pophyritzug überschoben hat. Anderer-

seits können wir die Verhältnisse auch so erklären, dass die einzelnen Gebilde sich ursprünglich nicht nur steil aufgefaltet haben, sondern es wurden ihre Faltenserien nach entgegengesetzter Richtung (im grossen Ganzen nach S) auch überkippt und dann haben die aus Devon- Karbon- und Eruptivgebilden bestehenden Falteneinheiten aufeinanderfolgende parallele Überschiebungen erlitten. So ist in dem späteren Stadium der unsymmetrische Aufbau der hiesigen Gebilde entstanden. Dieses Verhältnis wird aber durch das detaillierte Studium des ganzen Lillafüreder Tales vielleicht beleuchtet, dessen Erforschen ich auch bereits seit längerer Zeit betreibe.

Die Aufschlüssenreihe des Porphyrits beginnt südlich vom Fehérköer Eisenbahntunnel, am Touristenweg gemessen, zka 140 Schritte, südlich von dem brekziösen kalkigen Dolomit und dauert in einer Länge (Breite) von 450 Schritte, etwas südlich vom dritten Wohnhaus der Badekolonie, bis zur Grenze des lichtgrauen (devonen?) Kalksteins. Die von den erwähnten Gebilden abgrenzenden breiten, mit Fragmenten ausgefüllten Zwischenräume abgerechnet, kann man die Breite des ganzen Porphyrtaufschlusses nur auf 400 Schritte schätzen.

Wenn wir dieses eruptive Querprofil näher untersuchen, sehen wir, daß die Felsenwände der Aufschlüsse aus steil aufgestellten Bänken massiger Porphyrite (aus alten Lavaströmen) und aus steilen Porphyrituffschichten bestehen, die innerhalb des Rahmens der Wandhöhe dieser Wände von geringer Ausdehnung und sehr abwechselnder Dicke sind. Die Porphyrite und ihre Tuffe wechseln mit einander ab, und zwar so, daß die Porphyritserien in den meisten Fällen, wenigstens auf der einen Seite mit Tuffschichten im großen ganzen gleichförmigen Materials abgewechselt werden. Unter den Tuffen ist der Schlackentuff häufig, unter den massigen Porphyriten kommen oft Mandelsteine, ja sogar schlackige Arten vor.

Der ganze Porphyritzug beträgt auch im heutigen aussergewöhnlich stark zusammengepreßten Zustand eine beträchtliche Dicke, er konnte also ursprünglich jedenfalls ein Gebilde von mächtiger Dicke bilden. Wenn wir aber jene auch in dem derzeitigen, gepreßten, stellenweise zusammengeboogenen Zustand mehr als 16 km Länge des Zuges, an dessen östlichen Telle sich diese Aufschlußreihe befindet, in Betracht

nehmen, wird es uns offenbar, daß wir es mit einem mächtigen stratovulkanischen Gebilde zu tun haben. Der ganze Zug OW-licher Richtung ist so ziemlich gleichmäßig zusammengesetzt und besteht aus im großen ganzen identischen Gesteinssorten, deren Lavaströme und Tuffschichten sich direkt auf einander reihen, resp. im heutigen aufgefälteten Zustand des Zuges neben einander sind; also ihre Bildung konnte fortlaufend sein. Auf Grund der heute sichtbaren Verhältnisse kann man darauf schließen, daß im Laufe ihrer Entstehung eine Sedimentsablagerung nicht geschehen ist.

Die Berührungsflächen der einzelnen Gesteinsarten — wo nämlich von Flächen überhaupt die Rede sein kann — sind viel häufiger ganz unregelmäßig, als wie oft sie annähernd ebene Flächen scheinen. Besonders die brekziösen Schichten, aber häufig auch die Tuffe, ja sogar die Grenzflächen der massigen Gesteine sind willkürlich unregelmäßig.

Es ist natürlich, daß in diesem langen Zuge von den aneinander gepreßten Lavaströmen und Tuffschichten einzelne sich auskeilen, andere an ihre Stelle treten, andere wieder sich verdickend plötzlich enden. Es ist auch sehr leicht möglich, daß der ganze Zug nicht von einem einzigen Stratovulkan gebildet wurde, sondern von mehreren, oder von in einer Spalte aufgebauten Vulkanreihe. Dafür besitze ich aber erst wenige Daten (Savóstal). Bestimmt ist, daß den Zug in seiner ganzen Länge sehr verwandte Gesteine bilden, aber die einzelnen Gesteinsarten zeigen nach den einzelnen Stellen den Zersetzungsgrad und die Umbildungsweise betreffend einen ziemlich großen Unterschied. Südlich von diesem mächtigen Zuge weichen die Gesteine des Vesszösbirges, aber besonders diejenige der mächtigen Porphy- und Porphyrit Antiklinale des Jávör- und Kerekbirges von diesen auch stofflich bedeutend ab.

Was die Porphyritteile des Fehérkö, aber auch die mineralische Zusammensetzung der Gesteine sämtlicher Züge, resp. deren pünktliche Feststellung betrifft, das stößt auf ziemlich Schwierigkeiten. Ich befasse mich bereits seit längerer Zeit mit den gepreßten und chemisch umgeänderten Gesteinen des Bükkgebirges und unter dieser Zeit gelang es mir an einzelnen Stellen die Haupttypen festzustellen und trotzdem tre-

ten den genauen genetischen Bestimmungen immer neuere und neuere Schwierigkeiten entgegen. Hier kommt besonders jene hochgradige Umbildung in Betracht, derzufolge wir es in den meisten Fällen, auch die Feldspate nicht immer ausgenommen, nur mit sekundären Mineralien zu tun haben, worauf Prof. SCHAFARZIK bereits hingewiesen hat.⁵ Auf Grund der sehr detaillierten Untersuchungen an Ort und Stelle und des gesammelten reichlichen Gesteinsmaterials hat sich aber herausgestellt, daß in jedem der einzelnen zusammengehörigen Lavaströmen und Tuffserien auch solche verhältnismäßig frische Gesteine vorkommen, besonders in den neuerlich gründlich vertieften Aufschlüssen, die auch zu einer genauen Bestimmung geeignet sind. Die femischen Silikatmineralien sind nur sehr selten verblieben, man kann aber vielfach solche Spuren (sekundäre Produkte) von ihnen finden, aus welchen wir mit mehr-minderer Sicherheit auf ihr ursprüngliches Wesen schließen können.

Bei solchen Verhältnissen ist es ganz natürlich, daß ich jede Möglichkeit zur genauen Feststellung der Typen benützte, deshalb kann es nicht auffallend sein, daß wir aus diesen ziemlich umgeänderten Gesteinen, unter welchen man nicht einmal die verhältnismäßig frischesten frisch nennen kann, so viele chemische Analysen bereitet haben. Das zur Analyse bestimmte Material habe ich mit der möglichst größten Sorgfalt ausgewählt, habe davon mehrere, oft viele Teile mit Hilfe von Dünnschliffen untersucht, teilweise deshalb, ob sie noch entsprechend „frisch“ sind und teilweise deshalb, ob sie im großen ganzen dem allgemeinen Typus der entsprechenden Gesteinsserie entsprechen? Die chemischen Analysen des so vorbereiteten Materials verdanke ich meinen Assistenten, Herrn dipl. Ing. Chem. E. POLNER, der dieselben mit der von ihm gewöhnlichen Genauigkeit und Sorgfalt anfertigte. Auf das ursprüngliche Material kann man aber in vielen Fällen trotz der Hilfe dieser wertvollen Analysen nur sehr schwer sicher schließen. In diesen spielen außer den starken dynamischen Effekten die umwandelnden Wirkun-

⁵ Jahresbericht des Kgl. Ung. Geol. Anstalt f. 1916: p. 330—331. Budapest. 1917.

gen der in die Gesteine gelangten Gase und Lösungen und die aus ihnen ausfallenden Stoffe eine große Rolle. Ein solcher ist in erster Linie der Calcit und der Quarz.⁶

Der jetzt zur Beschreibung gelangende Teil des Porphyritzuges besteht meist aus neutralen Gesteinen. Die zwei Extreme vertritt der Pyroxenporphyrit und der auch Quarz enthaltende Plagiophyrit. Da man aus dem Stoff und der Form der Pseudomorphosen in mehreren Fällen auch darauf schließen kann, ob das primäre Mineral Amphibol oder Pyroxen gewesen ist, ferner weil der Biotit zwar sehr spärlich, doch auch in erkennbarem Zustand verblieb, deshalb können wir zwischen die Pyroxenporphyrite und Plagiophyrite auch den Amphibolporphyrit und den Biotitporphyrit einreihen. Ich muß aber bemerken, daß die hiesigen pyroxenfreien Amphibolporphyrite solche Gesteine sind, in welchen der saure Plagioklas immer überwiegend vorherrscht, die Amphibolmenge ist hingegen überall ziemlich gering. Vielleicht waren sie nicht einmal ursprünglich typische Amphibolporphyrite. So kann man sie also von den Plagiophyriten nicht scharf abtrennen, in welchen ebenfalls häufig ein wenig Amphibol vorkommt. Die Lavaströme und Tuffe alldieser Arten und Abarten wechseln reichlich miteinander ab.

⁶ Der große Karbonatgehalt an sich wäre kein Hindernis der Anwendbarkeit der Analysen (bei den Vergleichen), denn die Menge des Carbonates kann man auf Grund des CO_2 ganz gut abrechnen, aber in solchen Gesteinen muß man oft in Berechnung ziehen, dass unter dem Einfluß der kohlenensäurehaltigen Lösungen sich ein Teil der Alkalien oder des Kalkoxyds entfernte. Bei den Umrechnungen verfälscht dies ein wenig das Bild, weil man zur Sättigung des Al-Oxyds auch solchen Ca-Oxyd verwenden muss, der im Gestein an die femischen Mineralien gebunden ist. Dieser Zustand kommt sogar auch in den vom infiltrierten Calcit freien Gesteinen vor, in deren Analysen auf dem Wege der Vergleichung mit der wirklichen Zusammensetzung man den Al-Oxydüberschuß sehr gut nachweisen kann, was aber bei den Umrechnungen infolge des Verbrauchs des aus anderen Substanzen (aus nicht mit Al-Oxyd verbundenen Verbindungen) entstammenden Kalkoxyds nicht auffällt. In diesen Fällen bleibt aber gewöhnlich zur Bindung des MgO gar kein oder nur wenig CaO. Einen noch größeren Fehler verursacht die Verquarzung, weil abgesehen von ihrer Wirkung, schon die Substanz selbst einen Irrtum verursachen kann, nachdem sich der thermale Quarz im Gesteine so ausbildete, daß man ihn von den übrigen Bestandteilen genetisch kaum, oder überhaupt nicht unterscheiden kann, also kann man ihn auch bei den Analysenumrechnungen nicht abziehen.

Die genaue Bestimmung der Tuffarten ist noch um vieles schwerer als die ihrer massigen Gesteine, weil hier oft sogar die Gestalt der Pseudomorphosen nichtssagend ist und es auch solche Tuffe gibt, in welchen die primären Mineralien nur in Zerplatzungsbruchstücken und Splintern vorhanden sind.

Hier muß ich erwähnen, daß *die chemischen Analysen in den Plagiophyriten allgemein, aber nicht ausnahmslos, bedeutend mehr Kalioxyd nachweisen, als die Oligoklasporphyrite* und allgemein die Plagiophyrite anderer Teile des Bükkgebirges, ferner des Siebenbürgischen Erzgebirges und anderer Gegenden. Da ich trotz der genauesten Untersuchung nichteinmal im sauersten Plagiophyrite keinen Kalifeldspat finden konnte, muß ich annehmen, daß diese Kalioxydmenge in den Plagioklasen enthalten ist. Die qualitativ chemischen Bestimmungen, welche ich auf aus den Gesteinen gewählten Feldspatkörnern vollzogen habe, haben ebenfalls in keinem einzelnen Falle auf Kalifeldspat hingewiesen. *In den stark serizitisierten Gesteinen scheint der verhältnismäßig große Kalioxydgehalt natürlich. Er ist zweifellos metasomatisch.*

Die dynamisch sehr stark ungeformten Gesteine haben auch vielerlei chemische Umänderungen erlitten. Diese ändern sich auch ihren Stellen nach sowohl in der Stärke, als auch in der Qualität.

Eine allgemeine Umänderungsweise ist die Serizitisierung, welche sowohl die Grundmasse, als auch die Feldspateinsprenglinge angriff und, zwar manchmal derart, daß in einzelnen selteneren Fällen beide Teile beinahe gänzlich zum Opfer gefallen sind. Außerdem füllte sie auch einen Teil der Blasenräume aus. Besonders bei den Tuffen haben wir eine starke Serizitisierung beobachtet.

Bei den Feldspateinsprenglingen ist im großen-ganzen zweifach die Wirkung der Serizitisierung: der gewöhnliche Fall ist, daß die winzigen Serizitfaserchen und Schuppchen im ganzen Corpus des Feldspates gleichmäßig ausgeschieden sind, welche stellenweise hauptsächlich in der Quantität, selten auch in der Größe wachsend, den ganzen Feldspat gleichmäßig, neben der Ausscheidung anderer Substanzen (Quarz, Feldspat usw.) vollfüllen. Der zweite Fall ist jener, daß sich längs der Spaltungen, Absonderungen und unregelmäßigen

Rissen einzelne dünnere, dickere, manchmal sehr dicke Serizitadern bilden. Diese Adern zerstückeln die Feldspate, aber die verbliebenen Teile, welche sozusagen die Maschen des Serizitnetzes bilden, sind oft auffallend frisch. Der erstere Fall kommt hauptsächlich bei den saueren Plagioklasen, der letztere meist bei den basischeren vor, aber nur im allgemeinen, weil zuweilen bei beiden alle zwei Arten vorkommen.

Auf Grund der beobachteten Verhältnisse scheint auch der Gedanke gerechtfertigt zu sein, daß die Serizitisierung teilweise auf dynamische Wirkungen zurückgeführt werden kann; die Neuordnung und der Stoffaustausch in den Gesteinen vollzog sich mit Hilfe der sich darinnen befindlichen Lösungsmittel unter Streß. Der sich gebildete Serizit besitzt in der Ebene der Schieferung auch auf grossen Flächen eine gleichförmige optische Orientierung.

Bei der Serizitisierung muß man aber in Betracht nehmen, daß sie an einzelnen Stellen stärker, an anderen schwächer ist, sogar bei ein und derselben Gesteinsart und auch bei den gleich (dicht, schlackig etc) ausgebildeten Gesteinen derselben Sorte. Z. B. einzelne mandelsteinige Plagiophyre sind an manchen Stellen sehr stark serizitisiert, anderorts nur sehr schwach.

Ich habe erfahren, was mit der allgemeinen Regel ein wenig im Widerspruch zu sein scheint (daß nämlich die Wirkung des einseitigen Druckes durch die chemische Umformung teilweise oder ganz ausgelöst werden kann), daß *an einzelnen solchen Stellen, wo auch die dynamische Deformation sehr stark ist, dort ist auch die Glimmerbildung größer*, so z. B. manchmal neben den Bruchlinien und nahe zu denselben, aber an anderen Stellen ist sie noch häufiger.

Es gibt aber solche Gesteine, bei welchen die mechanische Umformung nicht stark, die chemische Umlagerung aber trotzdem sehr stark ist. Hier müssen wir eine andere Erklärung suchen. Entweder müssen wir auf Grund des erwähnten VAN HISE'schen Prinzips stehen, oder wir müssen annehmen, daß der Serizit sich unter dem Einfluß anderer äusserer Prozesse, infolge der Wirkung gewisser eingewanderter Dämpfe und Lösungen ausgebildet hat. Der Serizit füllte nicht nur die Gesteine, sondern auch deren Blasenräume voll. Für diesen

Fall sind in den Aufschlüssen auch viele Beispiele vorhanden, wo das ziemlich unversehrte Gestein vom Serizit gänzlich bedeckt wurde.

Die sehr starke dynamische Umformung und die ebenfalls sehr starke chemische Umänderung der in der Umgebung der Bruchlinien vorkommenden Gesteine ist leicht zu verstehen, wenn wir bedenken, daß wir hier außer den dynamischen Ursachen auch besonders starke hydrothermale Wirkungen annehmen können und deren Gesamtwirkung hat neben dem starken gerichteten Druck die fast vollkommene Serizitisierung herbeigeführt.

Die Chloritisierung hat den größten Teil der femischen Silikatmineralien umgewandelt. Die femischen Silikatmineralien sind auch durchschnittlich immer viel stärker zersetzt, als die Feldspate. Der Pyroxen und der Amphibol sind gänzlich umgewandelt, nur der Biotit verblieb an solchen Stellen, wo die Umänderung sich nicht in Chloritisierung, sondern hauptsächlich in Verbleichung und Vererzung äußerte. Bei der Chloritisierung des Amphibols ist ein Teil des sich darin befindlichen Eisenoxys gegen die Ränder gewandert und hat Eisenerzrahmen von größerer oder geringerer Dicke hervorgebracht, binnen welchen sich die chloritische Substanz, oft mit anderen Mineralien zusammen, befindet. Manchmal fehlt der Chlorit aus der Pseudomorphose, der Eisenerzrahmen aber hat die Form des Amphibols gut bewahrt. Der größte Teil des Pyroxens ist zu Chlorit geworden, aber er enthält außer anderen immer auch ein wenig Calcit.

Im weiteren Laufe der Umänderung der Gesteine hat sich der entstandene Chlorit auch einzelnen größeren Gesteinspartien ausgelaugt, manchmal hat er sich in den nachbarlichen Gesteinsserien, hauptsächlich als Hohlraum- und Kluftausfüller konzentriert. Es gibt solche Gesteine, die stark basischen Plagioklas enthalten und manchmal stimmen alle ihre übrigen Eigenschaften mit denen der Pyroxenporphyrite überein, den Chlorit kann man trotzdem nur in einzelnen spärlichen Spuren in denselben nachweisen. Solche Fälle weisen auf die Wegführung der Chloritstoff hin. Die in solchen Gesteinen verbliebene Substanz ist überwiegend Feldspat und Feldspatderivat. So basische Feldspate enthalten, aber einen wesentlich anderen Cha-

rakter besitzen jene Gesteine, auf welche, wenn die Bildung ihrer Grundmasse und ihre übrigen Eigenschaften es nicht verbieten, wenn also der Pyroxenporphyritcharakter bei ihnen überhaupt nicht offenkundig ist, hielt ich für das angezeigteste, sogar für das einzig mögliche, daß ich diese als Grenzfazien zu den Plagiophyriten einreihe. Aber nur bei solchen Gesteinen kann man so vorgehen, die in der Serie der wirklichen Plagiophyrite erscheinen. Solche Fälle sind aber selten.

Im Gegensatze dazu kommen aber auch solche Fälle vor, daß in Gesteinen, deren sämtliche bestimmbare Feldspate saure Plagioklase sind, manchmal sehr viel Chlorit vorhanden ist. *In solchen Fällen denke ich*, im Gegensatze zu den früheren, *an nachträglich eindringende chloritische Lösungen* (bezw. aufdringende, Fe—Mg enthaltende Gase). In diesen Gesteinen ist manchmal sogar auch in den Feldspaten viel Chlorit vorhanden, gewöhnlich in der Form von die Kristalle kreuz und quer durchschneidenden Adern, aber manchmal auch in größeren Anhäufungen im Inneren der Kristalle.

Einen Teil der Pseudomorphosen der femischen Silikatmineralien, besonders die mit Eisenerz umrahmten Amphibolpseudomorphosen füllt manchmal neben dem Chlorit eine solche Substanz aus, welche in jeder Beziehung mit der Grundmasse des betreffenden Gesteins übereinstimmt. In solchen Fällen scheint es sicher, daß *diese femischen Mineralien einer liquid-magmatischen Korrosion ausgesetzt waren; der übriggebliebene Teil hat sich infolge hydatogener Prozesse chloritisiert.*

In der nördlichen Hälfte des Zuges ist die Calcitierung stark, die hauptsächlich die Grundmasse verkalkt hat. Sie kommt aber besonders in jenen Gesteinsserien am besten zur Geltung, welche mit dem erwähnten karbonen Kalkstein und Dolomit in Berührung kommen. Im südlichen Teile, nahe zum lichtgrauen (devonen?) Kalkstein können wir eher nur Calcitinfiltration, als Verkalkungswirkungen wahrnehmen. In den Gesteinen des nördlichen Teiles finden wir oft Kalkstein- und Dolomiteinschlüsse, richtiger Relikte, weil das Magma der Gesteine die hineingelangten Karbonatstücke nur zum Teil vollständig einschmelzen konnte. Diese Einschlüsse bestehen aus stark gepreßtem Material; aber gepreßt sind auch die in diesen Gesteinen ausser den Ein-

schließen sich findenden, so auch die Grundmasse bedeckenden, die eruptive Struktur gut erhaltenden, unregelmäßigen calcitischen Haufen.

Es gibt aber solche Calcitaggregate, Adernausfüllungen, deren gewöhnlich viel reinere Kristalle dynamisch nur in kleinem Maße oder gar nicht umgeformt sind. Diese sind wahrscheinlich nach dem Schluß des Hauptaktes der Pressung aus den kreisenden kalkigen Lösungen in die Gesteine gelangt. Ob diese eine ebensolche umändernde Wirkung gehabt haben, wie die früher erwähnte eingeschmolzene Karbonatsubstanz, das kann man nicht nachweisen. Wahrscheinlich hatten sie keine solche verursacht, denn die Zeit des großen Stresses war schon vorüber und auch das ist nicht gewiß, ob die neuere kohlensaure Kalklösung in ihrer ganzen Menge thermal gewesen ist. Gut wahrnehmbar ist sie in die nachträglichen Klüfte der Gesteine eingedrungen, oft in die bereits verkalkten und serizitisierten Gesteine, in anderen Fällen füllt sie die Risse der ziemlich frischen Plagioklase aus.

Calcit entstand nicht nur aus dem Feldspat und aus der Grundmasse, resp. er bildete sich in den Gesteinen nicht nur zu deren Nachteil aus, sondern man findet Calcit auch in den femischen Silikatmineralien, besonders aber in beinahe jeder der Pyroxen—Pseudomorphosen, auch in solchen Gesteinsbänken und — Schichten, welche ansonsten calcitfrei sind.

In der südlichen Hälfte des Zuges kann man die Verquarzung als einen sehr wichtigen metasomatischen Prozeß betrachten. Sicher ist, daß infolge der dynamischen Einwirkungen, z. B. in Verbindung mit der Serizitisierung ein gewisses Quantum Quarz entstanden ist, aber stellenweise (in einzelnen Lavaströmen und Tuffschichten der IV. und V. Gesteinszone) ist die Quarzbildung so stark, und die Erscheinungsverhältnisse sind auch solche, daß *man auf die Wirkung der in die Gesteine nachträglich eingedrungenen pneumatohydatogenen Stoffe denken muß*. Die Verquarzung hat hauptsächlich die Grundmasse umgeändert, welche überall überwiegend vorherrschend aus Feldspat bestand, in welcher sie myrmekitartige Aggregate hervorbrachte; außerdem bildete sie größere-kleinere Quarznester, ja, der Quarz erscheint sogar auch in separat stehenden Körnern.

Aber oft hat sie auch die Feldspateinspenglinge umgeändert, ja sie gelangte sogar in die Pseudomorphosen des femischen Silikatminerals. *Die Blasenräume füllt an diesen Stellen Quarz und Chalcodon aus, die ältere Calcit und Serizitausfüllung teilweise oder ganz verdrängend.*

In dem zu beschreibenden Teil des Zuges sind diese 4 Umänderungsweisen die wesentlichen. Stellenweise kommen aber spärlich auch andere vor. Eine solche ist die Epidotisierung, welche besonders die Kontaktwirkung der durchschneidenden Gänge, hauptsächlich der mächtigen Quarzgänge zeigt. In kleinen Mengen ist sie, wie wir sehen werden, an vielen Stellen auffindbar, so in den chloritischen Pseudomorphosen, aber auch im Feldspat. Die Saussuritisierung ist ebenfalls nur eine lokale Erscheinung; sie ist meist in pyrithaltigen Gesteinen zu finden und mit der Pyritbildung ist meist eine Verquarzung verbunden. In einzelnen Gesteinen bildet auch die Magnetitisierung eine Rolle. Die eisenhaltigen Lösungen haben nicht nur die Grundmasse mit Erz angefüllt, sondern sie sind auch in die Feldspate gelangt, haben deren hauptsächlich unregelmäßige Sprünge dick überzogen und manchmal die Substanz des ganzen inneren Teiles verdrängt. Geringfügige Albitbildung habe ich bei der Calcitisierung und bei der Saussuritisierung an vielen Stellen wahrgenommen, aber auch bei der Serizitierung sind neben dem Quarz Albitkörner, oder wenigstens solche Feldspatflaumen oder Körnchen entstanden, deren bestimmbare optische Eigenschaften am besten auf Albit zeugen. Die Kaolinisierung ist sehr selten, ich habe sie hauptsächlich bei Mandelsteinen und Aschentuffen wahrgenommen.

In neuester Zeit hat Professor E. LEHMANN (Giessen) die umändernden Vorgänge einzelner Gesteine des Lahn-Dillgebietes in seinen wertvollen Arbeiten⁷ systematisiert. Nach ihm spielt bei der Calcitisierung neben dem nur teilweise eingeschmolzenen präeruptiven Kalk auch eine jüngere calcitische Phase eine Rolle. Die im Magma aufgelöste Kalksubstanz hat sich im ersten Stadium der metasomatischen Prozesse bei ziemlich niedriger Temperatur wiederum als Calcit auskristalli-

⁷ Neues Jahrbuch. B. Bd 64. Abt. p. 549—592. — Bd 67. p. 69—117. — Ber. d. Oberhess. Ges. + Natur u. H. zu Giessen. Bd 15. p. 307—334.

siert. In diesem Stadium calcitisierten nicht nur die Feldspate, sondern auch einzelne Gesteinsanteile. Ein ähnlicher Prozeß spielt bei der Bildung der aus dem an leichtflüchtigen Komponenten reichen Restmagma ausgeschiedenen Albit-Calcitgängen eine Rolle, ferner in einem relativ späten Stadium bei der Entstehung der Albit-Quarz-Calcit-Chloritadern. Die Bildung dieser letzteren ist das Ergebnis des mit den GOLDSCHMIDT'schen pneumatolytischen Kontakwirkungen übereinstimmenden Vorganges.

Ich bin geneigt, außer einen Teil der Calcite der Fehérköer Porphyrite, auch den Calcit der Quarzgänge auf einen ähnlichen Prozess zurückzuführen. Dieser hat sich in vielen Fällen mit dem Quarz nachweisbar gleichzeitig auskristallisiert und sich mit diesem auch pegmatitisch verwoben. *Bei diesen, teilweise turmalinhaltigen Quarzgängen sehe ich in der Entstehung eine gewisse Analogie mit den am spätesten erstarrten Quarzanteilen jener hystérogenetischen Schliergänge, welche im südlichen Teile des Bükkgebirges im Gabbro häufig sind.*

Nach der Calcitisierung folgte nach E. LEHMANN die Chloritisierung, die den Calcit teilweise verdrängte, den Feldspat und die Grundmasse aber zersetzte. Dies ist ein ebenso typischer metasomatischer Prozeß, wie die später begonnene Weißglimmerbildung, sie ist ein lokaler Reaktionsprozeß, dessen Vorbedingung war, daß der gelförmige Chloritstoff die K-Ionen sorbierte. Der letzte metasomatische Vorgang ist nach E. LEHMANN die Silifizierung; diese erscheint manchmal in unregelmäßigen schlierigen Gebilden und in ihrer Nähe sind auch die Feldspate verquarzt. Die Vererzung wird gewöhnlich von der Pyritbildung eingeleitet; dies ist bereits ein hydrothormaler Prozeß, wenn er auch der Zeit nach vor der Quarzbildung erfolgte und er reicht sogar wahrscheinlich bis zum Zeitpunkt der Muskovisitierung zurück.

Sicher ist, daß diese von Prof. LEHMANN detailliert ausgeführte Theorie zum großen Teil auch auf die zu besprechenden Gesteine des Fehérkö-Zuges gut anwendbar sind, obzwar auch das sicher ist, daß außer den ursprünglichen Verscheidenheiten der Gesteine auch noch andere Abweichungen (Epidotisierung, starke Pressung etc. etc.) vorhanden sind. Die analogen Umbildungsweisen sind aber zweifellos, was bei der de-

taillierten physiographischen Besprechung noch besser wahrgenommen werden wird.

Die Gesteinsgläser des Zuges (Pechstein, Bimsstein), ferner der größte Teil der hyalinen Grundmasse der Gesteine, hat sich nachträglich entglast. Die nachträgliche Unkristallisierung wurde aber in den meisten Fällen auch von einer chemischen Umänderung begleitet. Heute kann man auch darauf nur mehr selten folgern, ob z. B. aus der umkristallisierenden Grundmasse zuerst der Feldspat ausgeschieden ist und dieser sich erst später serizitisierte, oder ob sich aus dem Glas unmittelbar Serizit bildete? Auch das kann man nicht immer nachweisen, daß der in der Grundmasse befindliche Quarz ursprünglich bei der Devitrifikation ausgeschieden, oder ob er das Ergebnis einer Umwandlung, oder der metasomatischen Verquarzung ist? *Im ganzen kann man nur in den Fällen der Myrmekitbildung sicher feststellen, daß die nachträgliche feldspatische Umkristallisierung ein früherer Vorgang gewesen ist, als das Eindringen des Quarzstoffes.* In einzelnen selteneren Fällen kann man auch darauf folgern, daß die pneumatohydatogenen Prozesse selbst die Umkristallisierung ebenfalls förderten.

Die Umkristallisierung der hyalinen Teile und deren chemische Umänderung kann man im heutigen umgeänderten Zustande der Gesteine von einander schon auch deshalb nicht scharf unterscheiden, weil beide in einzelnen Fällen (z. B. die Entstehung des sekundären Feldspates und Serizites der Grundmasse) auch in Folge dynamischer Einwirkung geschehen konnten. Aber auch die nachträglichen Umkristallisierungsprodukte kann man von einem Teil der pneumatohydatogenen Neubildungen nicht trennen. Wir können also nur sagen, daß *die Umkristallisierung dieser, eine nur geringe Beständigkeit besitzenden Gläser und hyalinen Teile sowie auch ihre Umänderung teilweise die gemeinsame Wirkung der dynamischen Kräfte und der pneumatohydatogenen Vorgänge hervorbachte.* Einzig nur auf die Einsprenglinge und primären Mikrolithe der Grundmasse betreffend kann man die Auskristallisierungs- und Umänderungsprozesse scharf von einander absondern, also nur bei diesen kann man die chemische Umlagerung als eine solche betrachten, welche jedenfalls nach der Auskristallisierung von statten ging.

Zum Schluß muß ich anmerken, daß die genaue Feststellung eines Profils in der Längsrichtung des Zuges mit unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden ist. Jene Gesteinsgrenzen nämlich, die ich in den sehr guten Aufschlüssen des Tales nachgewiesen habe, sind in der Streichenrichtung des Zuges (im großen-ganzen O-W) höchstens nur in der Länge von 20—30 m annehmbar (so ist auch das hier an der 19 Seite dargestellte Profil zu verstehen.) Besonders die Dicke der Tuffschichten, aber auch die der Lavaströme verändert sich bereits in solchen Entfernungen sehr, einzelne keilen sich — was ich bereits erwähnte — sogar aus, andere verdicken sich stark und es schalten sich sogar neue ein. Wenn wir also von den Verhältnissen ein richtiges Bild gewinnen wollten, müßten wir in der Länge des Zuges wenigstens alle 20—30 Schritte weit ein Profil anfertigen. Dies ist aber, wegen dem Mangel an Aufschlüssen ganz unmöglich. Dies wären sehr lückenhafte Profile. Die Richtigkeit dieser Feststellung werden wir erst dann sehen, wenn ich das Profil der anderen (W) Seite des Lillafüeder Szinvatales mitteilen können werde, welche ein von den unten zu beschreibenden östlichen Teil ziemlich abweichendes Bild gibt.

Die detaillierte physiographische Beschreibung der Gesteine des unteren Teiles des Fehérkö kann ich infolge der sehr großen Menge der Daten, also infolge des Umfanges nur summarisch bringen, so, daß ich eher nur statistische Angaben, als wirkliche physiographische Besprechungen mitteilen kann. Aber auch dies zeigt uns ein Bild von jener großen Mannigfaltigkeit, die in diesem, aus hauptsächlich verwandten Gesteinen bestehenden Zug vorhanden ist. *In den Aufschlüssen dieses unteren Teiles müssen wir auf Grund einzelner größerer Gesteinseinheiten 5 Zonen und binnen denselben der Abwechslung der massigen Porphyrite und Tuffarten entsprechend 28 größere Gesteinsserien unterscheiden.*

Die erste Zone besteht aus *Pyroxenporphyriten*. Sie beginnt neben dem brekziösen, teilweise kalkigen Karbondolomit, besitzt eine Breite von 150 Schritten und hat zwei Gesteinsserien. Den basischen Porphyrittuff trennt ein mächtiger

bröckeliger Zwischenraum (Bruchlinie) von der massigen Pyroxenporphyrit- und Pyroxenamphibolporphyritserie. In dieser letzteren sind ebenfalls hie und da ganz dünne Tuffschichten. In dem erwähnten Zwischenraum habe ich sowohl zwischen den Tuff- als auch zwischen den Porphyritfragmenten auch reibungsbrekziöse Bruckstücke gefunden. Ober dem Zwischenraum in der Höhe, nahe zum NW-lichen Gipfel des Fehérkő befindet sich jenes kleine selbständige Porphyritvorkommen, wo die Erscheinungsverhältnisse zur Beurteilung des Altersverhältnisses zum karbonen Kalkstein resp. zum Dolomite günstiger sind, als hier unten.⁸

Die zweite Zone besteht aus *Plagiophyriten* und *Amphibolplagiophyriten*, ist 91 Schritte breit und besitzt 7 verschiedene Gesteinsserien. Beim 57. Schritte beginnt eine mächtige Felsenreihe, die vor dem ersten Wohnhaus der Badeangestellten endet.

Die dritte Zone besteht wieder aus *Pyroxenporphyriten*, nur in ihrer zweiten Hälfte ist eine Plagiophyritlava und — Tuffschicht — Serie eingelagert. Im ganzen ist sie 67 Schritte breit und besteht aus 8 verschiedenen Gesteinsserien. Sie werden ebenfalls aus Tuffen und massigen Porphyriten gebildet und nur am Ende kommt eine schlackige Brekzie von beträchtlicher Dicke vor. Nach der erwähnten großen Felsenmasse vertreten nur kleinere Felsen diese Zone neben dem Weg, resp. hinter dem Kolonie-Wohnhaus.

Die vierte Zone besteht aus *Plagiophyrit* und zwar vorherrschend aus brekziösen, untergeordnet aus tuffigen Gebilden. Zwischen den brekziösen Porphyriten spielen die stark schlackigen Lavaarten eine große Rolle. Die Lavabank mit fluidaler Struktur ist häufig. Die Breite der Zone beträgt 46 Schritte und enthält 6 Gesteinsserien.

Die fünfte Zone ist sehr gemischt, sie besteht aus saueren und basischeren *Plagiophyriten*, *Pyroxenporphyriten* und verschiedenen *Porphyrittuffen*; diese sind größtenteils nur am Bergabhange aufgeschlossen, weil beim dritten Wohnhaus der Kolonie bereits Verwitterungsprodukte und Gehängeschutt

⁸ Acta chem. mineralogica et phys. Tom. III. p. 149—181. Szeged. 1934.

den Fuß des Berges bedecken. Hier beginnen die Felsen nur einige m weiter oben und setzen sich immer höher und höher fort. Die Breite der Zone beträgt 44 Schritte und wegen der Spärlichkeit und den Zwischenräumen der Felsen kann man die 5 Gesteinsserien nur schwer abgrenzen..

Es ist sehr, wahrscheinlich, ja es scheint sogar sicher zu sein, daß neuere Aufschlüsse dieses Profil noch mannigfaltiger gestalten werden, was ich aber wahrhaftig in von dm zu dm vollzogenen Forschungen festgestellt habe.

Bei der folgenden detaillierten physiographischen Besprechung werde ich von den beobachteten unzählbaren Lagerungsdaten nur die etwas abweichenden erwähnen.

Erste Zone.

Die Zone fangt von Seiten des kalkigen Karbondolomits mit einer breiten Bruchzone an, in welcher der größte Teil des in den Verwitterungslehm eingebetteten eckigen Gesteinsgebrösel dichter grüner Porphyrituff ist, sowie derjenige, der von hier in einer Entfernung von cca 25 Schritten nach Süden auch ansteht. Es kommen aber hier auch etwas abweichende Porphyrituffe mit großporphyrischer Struktur vor, so wie jene, die westlich von hier in den unteren Aufschlüssen des Szent-istván Berges in mächtiger Ausbildung vorkommen.

Die Schichten der nach der Bruchlinie anstehenden Pyroxenamphibolporphyrituff-Serie fallen durchschnittlich unter 30° – 50° beinahe nach $N=0^{\circ}$ – 20° . Von unter dem Gebröselhaufen kommt am frühesten der dunkel grünlichgraue Tuff hervor, nach einigen Schritten erscheint auch der dunkelviolettgraue Tuff. 35 Schritte weit vom Anfange beginnt die bereits erwähnte zweite Quetschzone, in deren ersten Hälfte sind Brocken eines solchen Tuffes, dann folgt gemischtes Gebrösel und an diesem nimmt jedes Gestein des ober dem Vorkommen erwähnten selbständigen Porphyritvorkommens teil. Dann folgt das Gebrösel des großporphyrischen Pyroxenporphyrits, dann seine anstehende Masse als Hauptglied der folgenden Serie.

Die Glieder der ersten Serie, die **Pyroxenamphibolporphyrituffe** sind dünnstieferige Gesteine; ihre Farbe va-

riert zwischen dunkelgrün, violettgrün und violettbraun. Mit freiem Auge kann man nur in einzelnen Stücken kleine glänzende weiße Feldspatkörner sehen. Ihre Absonderungsfäche hat manchmal einen sehr schwachen Seidenglanz.

Die dichtesten sind die dunkelgrünen Tuffe, von denen *die frischesten folgenderweise gebildet sind*: In ihrer Bindemasse von überwiegender Menge sind wenige und kleine, höchstens 0.4 mm-ige Bruchstücke von Feldspat, von femischem Silikatmineral und sehr viel Eisenerz zu finden. In der Bindemasse kann man stellenweise, wenn auch verwaschen, die porösen Glasstücke und Glasfäden mannigfaltiger Form erkennen. Die nachträgliche Umkristallisierung ist aber vollständig und zwar vorherrschend serizitisch und feldspatisch, untergeordnet chloritisch, epidotisch, eisenoxydisch und kaolinisch. Die von ihnen gebildete Textur ist außergewöhnlich dicht, die Korngröße der kristallinen Gemengteile überschreitet kaum die Größe von 10 μ . Die einzelnen Körner sind in der Schieferungsrichtung etwas gestreckt, die Fäden und Fasern haben sich genau in dieser Richtung geordnet. Die Lichtbrechung der winzigen Feldspatflaumen ist etwas stärker, als die des Kanadabalsams.

Die der Schieferungsrichtung überhaupt nicht folgenden ursprünglichen Mineralienkristalle und — Bruchstücke sind größtenteils Plagioklase in ziemlich zersetztem Zustand. Nur wenige konnte man näher bestimmen, diese erwiesen sich als *Andesin-* und *Labradrandesin* Arten (Ab_{54} — Ab_{58}). Aber auf solche zeugen auch einzelne optische Eigenschaften der näher nicht bestimmbar, aber nicht sehr umgewandelten Feldspatkörner. Unter den Plagioklasen sind manchmal sogar die frischesten, aber die umgewandelten immer von auffallender schwammiger Struktur, was davon verursacht wird, daß die Umwandlungsprodukte in ihnen einzelne Nester bilden. Die Zwillingbildung ist nur an frischeren Kristallen wahrnehmbar: Albit, Karlsbader, Periklin. Die Verwaschung der an manchen Stellen vorkommenden zonaren Ausbildung verursacht nicht nur die Umwandlung, sondern auch die starke undulöse Auslöschung; nebenbei kommt auch die Verbiegung, sogar auch die Zerstückelung häufig vor. Die Umwandlung ist hauptsächlich serizitisch, aber es bildete sich auch ein wenig Calcit, Epi-

dot, ja sogar auch kaolinischer Ton. Der größte Teil des in ihnen befindlichen Calcits ist nicht aus ihnen ausgeschieden, sondern gelangte nachträglich in sie hinein.

Das femische Silikatmineral umwandelte sich teilweise in Chlorit, teilweise in Magnetit und Chloritaggregate. Es kommen auch gänzlich vererzte Pseudomorphosen vor. Aus ihren Erscheinungsverhältnissen und von ihrer Gestalt folgend, waren es *Amphibol* und *Pyroxen*kristalle und -Fragmente. Der Chlorit ist hauptsächlich *Pennin*, aber es kommen auch andere Chloritarten vor; *Klinochlor*, *Delessit* etc. Überraschend viel ist das Eisenerz, aber es bildet immer kleine Körner, Aggregate. Auf Grund ihrer Gestalt und ihrer Umwandlungsprodukte kann man darauf folgern, daß sie ursprünglich *Titanomagnetit*, *Ilmenit* und *Magnetit* gewesen sind. Die charakteristischen Leisten- oder stäbchenförmigen Kristalle des Ilmenits sind nicht sehr regelmäßig und sind meistens zerpreßt. Das Umwandlungsprodukt des Eisenerzes ist *Titanit*, *Titanomorphit*, *Hämatit* und *Limonit*. Erwähnenswerte Mineralien sind noch der *Apatit*, der *Zirkon* und der *Rutil*.

Die anderen grünen Tuffe unterscheiden sich hauptsächlich von dem bereits besprochenen Typus durch ihre hochgradigere Umänderung. Die Feldspateinsprenglinge werden durch die sie netzförmig durchziehenden Serizitadern in Stücke geteilt, manchmal sind sie sogar gänzlich zu Serizit geworden. Auch die Calcitbildung ist großzügig, in einzelnen Gesteinen ist die Menge des Albits ebenfalls beträchtlich. Die 0.3 mm großen, wasserklaren aber winzige tonige Punkte enthaltenden Albitkörner gehören nicht zu den Seltenheiten. Einzelne Gesteine sind vom Calcit ganz durchzogen, aber er kommt auch in einzelnen dicken Adern, in dünnen Schichten ähnlichen Einlagerungen vor; ich habe aber auch linsenförmig zusammengedrückten kontakten Dolomit und Kalkeinschlüsse wahrgenommen. Manche grüne Tuffe sind ziemlich gleichmäßig mit Karbonatstoff vermenget, welcher manchmal auch so vorherrscht, daß die eruptive Substanz in ihm nur einzelne Knollen bildet. Die stellenweise reibungsbrekziöse Struktur wurde von der hochgradigen Umkristallisierung häufig verwaschen.

Die unter den grünen Tuffen folgenden violett-

grünen, violettgrauen und violettbraunen Tuffe sind größtenteils **Schlackentuffe**. Insofern man es bei der hochgradigen Umänderung wahrnehmen kann, ist an den meisten Stellen sichtbar, daß sie aus kleinen, farbigen Schlackenstücken und aus der diese zusammenkittenden Asche gebildet sind. Die in den Aschenteil und in die Schlackenlapillis eingebetteten Mineralienkörner sind größtenteils dieselben, wie in den vorigen Tuffen, nur fehlen die auf den Amphibol zeugenden vererzten Pseudomorphosen; die Menge der *Pyroxen*pseudomorphosen hingegen ist beträchtlich größer. Das wenige porphyrische Eisenerz ist *Titanomagnetit* und *Magnetit*. Nur einzelne spärliche Körnchen von *Plagioklas* kann man näher bestimmen, welche ebensolche Arten sind, wie die in den früheren Tuffen; aber es kommt auch Labrador (Ab_{48}) vor. Auch die akzessorischen und sekundären Mineralien sind dieselben.

Von beiden Tuffarten ist das verhältnismäßig frischeste Exemplar zur chemischen Analysierung gelangt. Im dunkelgrünen *Pyroxen*amphibolporphyrituff (28. Schritt) beträgt die Bindemasse 85 %, die Plagioklaseinsprenglinge 8 %, das femische Silikatmineral (Pseudomorphose) 4 %, das porphyrische Eisenerz und sonstige Mineralien 2 %, zählbarer Calcit 1 %. Das spezifische Gewicht beträgt 2.832.

Originalanalyse :	OSANN'S Werte ⁹ :		NIGGLI'S Werte ¹⁰ :		Amerikanische Werte ¹¹ :
SiO ₂ . . 50.90	s . . . 59.36	S . . 19	si . 146	qu . . 3.22	
TiO ₂ . . 1.54	A . . . 4.99	Al . 3.5	qz . —4	or . . 5.23	
Al ₂ O ₃ . 16.96	C . . . 6.39	F . . 7.5	al . 28	ab . . 33.28	
Fe ₂ O ₃ . 2.86	F . . . 16.54		fm . 34	an . . 25.97	
FeO . . 5.96	a . . . 5.5	Al . 13	c . 25.5	hy . . 11.04	
MnO . . 0.10	c . . . 7	C . . 11.5	alk . 12.5	di . . 9.10	
MgO . . 3.15	f . . . 17.5	Alk . 5.5	k . 13	mt . . 4.15	
CaO . . 9.78	n . . . 8.7		mg . 39	ilm . . 2.92	
Na ₂ O . . 3.94	Reihe . a	NK . 8.7	Schn . 5	ap . . 1.55	
K ₂ O . . 0.88	A ₆ C ₂ F . 56.46	MC . 3.4	co ₂ . 3.9	ca . . 2.36	
P ₂ O ₅ . . 0.70	k . . . 1.05			Il . 5.3.4.	
CO ₂ . . 1.04			ck ¹² . 56		
+ H ₂ O . . 1.81	BECKE'S ¹³ ξ η ζ δ ₀₁₁		cn . . 59		
— H ₂ O . . 0.13	Werte: 39 55 40 10.6				
	99.75				

⁹ A. OSANN in: Abhandl. d. Heidelbg Akademie d. Wiss. M. Naturw. Kl. 2. Abh. 1910. — und 8. Abh. 1913.

¹⁰ P. NIGGLI: Gesteins und Mineralprovinzen. Bd. I. Berlin. 1923.

¹¹ CROSS, IDINGS, PIRSSON, WASHINGTON: Classification of

Der in der Analyse nachgewiesene Calcit ist teilweise ein Umänderungsprodukt des femischen Minerals, in sehr geringer Menge vielleicht des Feldspates, größtenteils ist er aber fremd. Die Daten weisen übrigens auf Pyroxenandesitfamilie. Das Gestein gehört bei NIGGLI in das normaldioritische Magma, obzwar auch unter dem gabbrodioritischen Magma ähnliche Glieder zu finden sind. Im amerikanischen System fällt es in den Andos Subrang.

Die Zusammensetzung des analysierten violettbraunen Pyroxenporphyrittuffs (34. Schritt): Bindemasse und kleine Schlackenagglomerate 76%, Plagioklaseinsprengling 15%, femische Pseudomorphose 6%, porphyrisches Eisenerz und sonst 1%, größeres Calcitkorn 2%. Wegen der Umkristallisierung sind die gegen einander befindlichen Grenzen der Bindemasse und der Agglomerate sehr verwaschen, so war ihre genaue Absonderung bei dem Rechnen unmöglich. Bei der Calcitmenge habe ich nur die außer den Pseudomorphosen befindlichen größeren, wenigstens 50 μ -ischen Häufchen und Körner in Betracht genommen. Spez. Gewicht: 2.798.

Originalanalyse :	OSANN's Werte :		NIGGLI's Werte :	Amerikanische Werte :
SiO ₂ . . 49.50	s . . . 59.12	S . . 18.5	si . 142	qu . . 6.15
TiO ₂ . . 1.33	A . . . 4.38	Al . . 3.5	qz \pm	or . . 10.51
Al ₂ O ₃ . 15.78	C . . . 6.49	F . . 8	al . 26.5	ab . . 22.74
Fe ₂ O ₃ . 4.31	F . . 18.95		fm . 39	an . . 25.69
FeO . . 3.72	a . . . 4.5	Al . 13	c . 24	hy . . 2.39
MnO . . 0.15	c . . . 5.5	C . . 11.5	alk . 10.5	di . . 14.92
MgO . . 4.68	f . . . 19	Alk . 5.5	k . 30	mt . . 6.24
CaO . . 11.48	n . . . 7.0		mg . 52	ilm . . 2.52
Na ₂ O . . 2.69	Reihe . β	NK . 7.0	Schn . 4	ap . . 0.93
K ₂ O . . 1.78	A ₆ C ₂ F . 58.21	MC . 4.6	co ₂ . 8.1	ca . . 4.74
P ₂ O ₅ . . 0.38	k . . . 1.01			Il . 5.3.4.
CO ₂ . . 2.10			ck . . 59	
+ H ₂ O . . 1.60	BECKE's ξ η ζ ϑ_{011}		cn . . 68	
— H ₂ O . . 0.30	Werte: 37 50 34 11.3			
99.80.				

Die Kalkoxydmenge, welche bei der Berechnung zur Bindung des in der Analyse bestimmt vorkommenden sekundären Über-

igneous rocks. Chicago, 1903. — H. St. WASHINGTON: Chemical Analyses of igneous rocks. Wash. 1917.

¹² Acta chem. mineralogica et phys. Tom. I. p. 27. Tom. II. p. 24—46. Szeged.

¹³ F. BECKE in: Tschermaks Min., Petr. Mitt. Bd. 36. p. 27—56. Wien.

schusses an Tonerde dient, ist im Gestein an das femische Silikatmineral, resp. an das aus demselben entstandene Zersetzungsprodukt gebunden. In diesem Falle ist also diese Kalkmenge berufen, in den Berechnungen die weggeführte Alkalienmenge zu ersetzen. Darauf weist, daß in diesem an Kieselsäure armen und quarzfreien Gestein auffallend viel normativer Quarz vorhanden ist, ferner, daß bei der Diopsidbildung zur Sättigung des MgO nur ein drittel Teil CaO gelangt. Es ist also offenkundig, daß man einen Teil des zur Bildung des Anorthitmoleküls notwendigen Kalkoxyds eigentlich aus dem Diopsidmolekül nehmen mußte.

Auf Grund der Berechnungsdaten kommt das Gestein in den OSANNISCHEN Systemen mit Pyroxenporphyriten zusammen, im NIGGLISCHEN System gehört sie am besten in das gabbrodioritische Magma, obzwar sie sich auch gegen das normaldioritische Magma neigt. Im amerikanischen System kommt sie mit dem vorigen Tuffe zusammen in den Andos-Subrang.

•

Nach der erwähnten grabenförmigen Vertiefung beginnt die zweite Serie, der massige großporphyrische **Pyroxen-amphibolporphyrit**, einstweilen nur in Bruchstücken, aber etwas südlich von hier, bereits vor dem vorspringenden Felsenriffe steht er schon an und in genügend gleichmässiger Zusammensetzung setzt er sich gut 45 Schritte weiter fort. (Sein Fallen: bei 20 Schritten 46° gegen $N = 350^\circ$, bei 44 Schritten 52° gegen $NO = 39^\circ$). Hier ist anderthalb m dicker Porphyrituff mit ähnlicher Zusammensetzung eingelagert, in einer sehr stark zusammengepreßten, dünnschichtigen Serie (Fallen: 50° gegen $NNO = 20^\circ$), dann folgen ziemlich frische großporphyrische Porphyrite in einer Dicke von 10 Schritten (Fallen: 48° gegen $NNO = 15^\circ$, dann stoßen wir auf stark umgeänderte, stellenweise pyrithältige, aber ähnlich zusammengesetzte großporphyrische Gesteine, die bis zum 98. Schritte dieser Gesteinsserie andauern, wo sich eine breite Felsenlücke befindet. Dieser Zwischenraum wird teilweise von manchmal reibungsbrekziösen Bruchstücken dieses Porphyrits ausgefüllt, so, daß man die Dicke der massigen Serie auf 105 Schritte schätzen kann. In der südlichen Hälfte dieses Felsenzwischenraumes herrschen bereits die Plagiophyritbruchstücke vor.

Die massigen Gesteine dieser mächtigen Gesteinsserie besitzen eine ziemlich gleichmäßige Zusammensetzung und unterscheiden sich von einander hauptsächlich nur im Grade der Umänderung und darin, daß in ihnen teils nur Pyroxenpseudomorphosen vorhanden sind, teils auch der umgewandelte Amphibol beträchtlich ist, manchmal herrscht er sogar auch über den zersetzten Pyroxen.

Die detaillierte Untersuchung beweist, daß die frischesten Glieder der Serie in der Mitte, an den beiden Seiten der Tuffeinlagerung vorkommen und es ist interessant, daß die Tuffe auch hier ziemlich frisch und sogar vom infiltrierten Calcit frei sind. *Die Zusammensetzung der frischesten Porphyrite ist folgende:*

In ihrer dunkelgrauen Grundmasse sind megaskopisch die vielen und grossen, manchmal auf 15 mm Breite zerdrückten grünlichweißen und weissen Feldspate charakteristisch, die aber glänzende Spaltungsflächen nur sehr selten zeigen. Die isometrischen oder etwas gestreckten Feldspat tafeln sind gewöhnlich sehr dünn und in der Schieferungsebene zerpreßt.

Die Umänderung der *Grundmasse* ist groß. Sie besteht aus durchschnittlich 0.3 mm-igen in einander übergehenden Feldspatkörnchen, die eine eigentümliche schwammige Struktur besitzen und voll von Serizit und winzigen Eisenerzkörnchen sind. Stellenweise erscheinen auch besser geformte Feldspatmikrolithe in den Anhäufungen der erwähnten größeren unregelmäßigen Körner und manchmal sind sie mit einem Wachstumshof umgeben. Diese sind primäre, die vorigen sind sekundäre Gebilde. Zur Grundmasse gehört noch ein wenig Chlorit und verhältnismäßig viel Eisenerz, hauptsächlich Hämatit und Titanomagnetit, aber es ist auch charakteristisch leistenförmiger Ilmenit vorhanden. In der Grundmasse dieser noch verhältnismäßig frischesten Gesteinen ist der Calcit häufig, aber so, daß man ihn meist für ein Ergebnis einer Infiltration betrachten muß.

Von Seiten der Grundmasse ist die Grenze der *Plagioklaseinsprenglinge* nicht sehr scharf. Die Ursache davon ist teilweise die Zersetzung, wegen welcher sich auch die Zwillingstreifen verwaschen und zweitens, daß sie in die an allen Seiten an sie angewachsenen sekundären Feldspatkörnchen

sozusagen übergehen. Sie unterscheiden sich aber von diesen immer, indem sie reiner sind und nicht so viele Ferritkörnchen enthalten als die unregelmässigen Grundmassenfeldspate. Die Feldspateinsprenglinge zeigen stark die Wirkung des gerichteten Drucks, sie haben sich nicht nur zusammengefältelt, verbogen, sondern häufig sind sie auch auf verschiedenen polarisierende Stücke zerfallen. Auch chemisch sind sie umgewandelt und zwar hauptsächlich serizitisiert, aber es erscheinen in ihnen auch *Calcit* und *Epidotkörner*. Der *Serizit* durchzieht die Feldspate hauptsächlich in der Form von Adern, so daß einzelne seiner Lamellen, seiner Fäden auf die Richtung der Adern vertikal, aber mit einander im großen und ganzen sich parallel geordnet haben. Die Adern breiten sich manchmal sehr aus und schneiden die Kristalle in Stücke. Mit dem Serizit zusammen hat sich beinahe immer auch *Quarz* gebildet. Die bestimmbar frischen Feldspate sind hauptsächlich aus der *Andesinreihe* (Ab_{62} — Ab_{57}), in einzelnen kommt aber auch *Labradorit* (um Ab_{52}) vor.

Die auf *Pyroxen* zeugenden Pseudomorphosen bestehen vorherrschend aus *Pennin*, zu welchem sich mehr-weniger *Calcit* und wenig *Eisenerz* gesellt. Die Gestalt der Anhäufungen ist ein gedrungenes Prisma. Die *Amphibol*pseudomorphosen sind mit dünneren-dickeren Eisenerzrahmen umgeben, binnen denen gewöhnlich der Pennin vorherrscht, während die Menge des Eisenerzes sehr verschieden ist. Manchmal ist der größte Teil der Pseudomorphose Eisenerz. Der Habitus ist gewöhnlich eine normale *Amphibol*form, manchmal aber durch die Korrosion stark deformiert. Es kommen aber auch ganz unregelmäßige Chlorithaufen vor, deren Substanz den Pyroxenpseudomorphosen ähnlich ist.

In beinahe jedem Zersetzungsaggregat kommt der *Zoisit* vor, manchmal in sich bis 0.4 mm erhebenden gedrungeenen Prismen. In mancher Pseudomorphose befinden sich sogar 3—4 *Zoisit* Kriställchen. In einzelnen erzrahmigen Pseudomorphosen kommt auch *Calcit* vor und zwar manchmal so viel, daß in ihnen der Chlorit nur im äußeren Teile kleinere Nester oder eine zusammenhängende Zone bildet. In anderen Fällen hingegen erscheint der Chlorit im inneren Teile in einem dünnen Streifen, als ob er nachträglich durch irgend eine

Spalte hineingelangt wäre. Zum Calcit gesellt sich manchmal auch Serizit. Der Chlorit hat sich manchmal längs der Schieferungsabsonderungen angesammelt und bildet dünnere und dickere Überzüge.

Eisenerz ist verhältnismäßig viel vorhanden: *Magnetit* und *Titanmagnetit*; ihre Körner sind auch bis zur Größe von 0.5 mm gewachsen, aber größtenteils zersetzt. Interessant ist, daß sie an ihren Rändern oft zerstaubten und manchmal kann man an ihnen nur so die blutrote hämatitische Zersetzung wahrnehmen. Die Menge des *Apatits* und des *Rutils* ist sehr gering, vom *Titanit* ist immer eine beträchtliche Menge vorhanden, aber er scheint immer sekundär zu sein.

Im analysierten, verhältnismäßig frischesten *Pyroxen-amphibolporphyr*it (62. Schritt der Reihe) ist die Grundmasse 59%, der Plagioklaseinsprengling 31%, die ferromische Pseudomorphose 7%, das Eisenerz 2.7%, sonstige Mineralien: 0.5 %. Spezifisches Gewicht: 2.781.

Originalanalyse :	OSANN's Werte :		NIGGLI's Werte :		Amerikanische Werte :
SiO ₂ . . 55.41	s . . . 62.76	S . . 20	si . 166	qu . . 4.79	
TiO ₂ . . 1.10	A . . . 5.79	Al . 4	qz . +4	or . . 8.17	
Al ₂ O ₃ . 18.25	C . . . 6.20	F . . 6	al . 32.5	ab . . 37.62	
Fe ₂ O ₃ . 3.10	F . . . 13.17		fm . 31	an . . 25.69	
FeO . . 4.02	a . . . 7	Al . 14	c . 21	hy . . 10.09	
MnO . . 0.10	c . . . 7.5	C . . 9	alk . 15.5	di . . 6.62	
MgO . . 3.04	f . . . 15.5	Alk . 7	k . 17	hm . . 2.11	
CaO . . 7.10	n . . . 8.3		mg . 44	ilm . . 2.08	
Na ₂ O . . 4.45	Reihe . α	NK . 8.3	Schn 4/5	ap . . 0.45	
K ₂ O . . 1.38	A ₆ C ₃ F . 60.31	MC . 3.9	co ₂ 1.7	ca . . 0.95	
P ₂ O ₅ . . 0.20	k . . . 1.04			ll . 5.3.4.	
CO ₂ . . 0.42			ck . . 51		
+ H ₂ O . . 1.08	BECKE's ξ η ζ δ ₀₁₁		cn . . 56		
- H ₂ O . . 0.14	Werte : 48 53 36 12				
	99.79				

Den Umwandlungsgrad des Gesteins zeigt die Menge des Normquarzes und jener Umstand, daß bei der Bildung des Diopsids der Kalkoxyd nur einen Teil des MgO-s binden konnte. Die wahrscheinliche Ursache ist die Wegführung der Alkalien. Die berechneten Werte fallen im Systeme OSANNs mit denen der Andesite zusammen, bei NIGGLI weisen sie auf das dioritische Magma hin. Im amerikanischen Systeme kommen sie in jene Gruppe (Andos), wo die besprochenen beiden Tuffe sind.

Zu Vergleichungszwecken analysierten wir einen solchen Pyroxenamphibolporphyrit (55. Schritt), welcher nur ein wenig stärker umgewandelt ist, aber eine beträchtliche Menge Calcit enthält. Seine Zusammensetzung; Grundmasse 66%, Plagioklaseinsprengling 21%, femische Pseudomorphose 5%, porphyrischer Magnetit und sonst 2%, Calcit 6%. Sein Spezifisches Gewicht beträgt: 2.766.

Originalanalyse :	OSANN's Werte :		NIGGLI's Werte :	Amerikanische Werte :
SiO ₂ . . 54.75	s . . . 67.82	S . . 21.5	si . 205	qu . . 16.63
TiO ₂ . . 1.62	A . . . 5.23	Al . 3.5	qr + 41	or . . 9.84
Al ₂ O ₃ . 16.34	C . . . 4.11	F . . 5	al . 36	ab . . 28.40
Fe ₂ O ₃ . 3.74	F . . . 11.24		fm . 35	an . . 14.76
FeO . . 3.78	a . . . 7.5	Al . 16.5	c . 13	hy . . 10.03
MnO . . 0.48	c . . . 6	C . . 6	alk . 16	mt . . 3.74
MgO . . 1.95	f . . . 16.5	Alk . 7.5	k . 24	ilm . . 3.07
CaO . . 7.75	n . . . 7.5		mg . 31	ap . . 0.37
Na ₂ O . . 3.36	Reihe . α/β	NK . 7.5	Schn . 3	ca . . 8.18
K ₂ O . . 1.67	A ₆ C ₂ F . 50.84	MC . 4.6	co ₂ . 18.3	Il. 4. (5). 3.4
P ₂ O ₅ . . 0.14	k . . . 1.33			
CO ₂ . . 3.60			ck . . 42	
+ H ₂ O . . 1.15	BECKE's ξ η ζ ϑ_{011}		cn . . 49	
- H ₂ O . . 0.20	Werte: 52 49 29 14.2			
100.53				

Die Umwandlung zeigt der Tonerde-Überschuß (2.29%), der große Betrag des Normquarzes, aber besonders das, daß zur Bildung des femischen Minerals gar kein Kalkoxyd verblieb; auch der FeO—Gehalt genügt nicht zur Bindung des MgO. Die Verkalkung hat hauptsächlich die Plagioklase angegriffen. Ansonsten fällt er auf Grund der Daten im Systeme OSANNs mit den Andesiten überein; in das System NIGGLIS kann man ihn aber nicht einreihen, jedoch im quarzdioritischen und opdalitischen Magma sind doch einzelne Glieder, zu welchen er nahe steht.

Die stärker umgeänderten und umgeformten, sehr oft ganz ausgewalzten *Porphyrite* dieser dicken Gesteinsserie unterscheiden sich von den Vorigen in erster Linie darin, daß die Grenzen ihrer porphyrischen *Feldspate* von seiten der Grundmasse ganz verwaschen sind und eine ebensolche schwammige Struktur erhalten haben, wie sie bei der Grundmasse besprochenen Feldspatkörnchen zu finden ist; manchmal sind sie gänzlich serizitisiert. Neben dem *Serizit* hat sich auch die

Menge des *Albits* und des *Quarzes* sowohl in der Grundmasse, als auch in den porphyrischen Feldspaten vermehrt. Aber beinahe in jedem spielt auch der *Calcit* eine große Rolle, der teils ebenfalls ein Dekompositionsprodukt ist. In manchen hat sich auch *Pyrit* gebildet. Diese enthalten besonders viel *Epidot* und an manchen Stellen ist sogar die Menge des *Saussurits* bedeutend. Aber der Pyrit selbst ist ebenfalls zersetzt, wie auch das übrige Eisenerz. Überall ist ebenfalls viel *Titanit* vorhanden. Einzelne solche Gesteine sind hellgrünlichgrau geworden und die grossen porphyrischen Feldspate sind aus ihnen größtenteils verschwunden. Sie sind granuliert worden.

*

Die im mitleren Teile (44. Schritte) der Porphyritserie eingelagerten **Porphyrituffe** zeigen uns ein sehr charakteristisches Bild. Die unter eingehendere Untersuchung gelangten Exemplare sind größtenteils *Mineralientuffe*, in welchen die Mineralienbruchstücke von feinem Aschenmaterial zusammengekittet sind. Sie besitzen eine blätterige Textur und ihre Absonderungsfläche hat einen schwachen Seidenglanz. Im allgemeinen sind sie lichter gefärbt und immer grünlich schattiert. Die porphyrische Struktur ist ziemlich verwaschen.

Die porphyrischen *Plagioklase* und ihre Bruchstücke besitzen nur selten scharfe Grenzlinien; sie sind hauptsächlich serizitisiert, aber sie enthalten auch Calcit- und Epidotkörnern. Hie und da sind sie infolge der Zersetzung ganz und gar schwammig geworden. Die näher bestimmbaren waren *Andesin* und *Labradorandesinarten*. Auf das femische Silikatmineral weisen die selten eine gute Kristallform zeigenden *Pyroxen-* und die mit Eisenerz umrahmten *Amphibolpseudomorphosen* hin. Ihr Ausfüllungsmaterial ist *Chlorit* und *Titanit*, aber ein großer Teil des Chlorits dieses Gesteins erscheint in sich in der Schieferungsrichtung hinziehenden Schnüren und in lange ausgedehnten linsenartigen Aggregaten. Man findet auch noch sehr gut erkennbare verbleichte *Biotitlamellen*. Die geringe Menge porphyrischen Eisenerzes: (Magnetit? Titanomagnetit?) ist häufig ganz zersetzt, sein Stoff ist im Gestein verteilt, wo er auch Streifen bildet. In einzelnen Tuffen be-

finden sich auch in den Serizitaggregaten sich bis 0.7 mm erhebende *Albit*porphyroblasten.

Es gibt hier auch agglomeratische Tuffe, aber die Grenzen der kleinen Agglomerate sind an vielen Stellen verwaschen, nachdem sie infolge der hochgradigen und ähnlichen Umwandlung mit der Bindensubstanz zu einem Ganzen verschmolzen sind, damit sie auch sonst eine identische Zusammensetzung hatten. *Die Bindesubstanz ist eine Mischung von Mineralien- und Aschentuff.*

II. Zone.

Die zeigt uns ein viel mannigfaltigeres Bild. Sie besteht aus sieben Gesteinsserien und zwar aus verschiedenen Plagiophyriten und aus ihnen im großen und ganzen entsprechenden Tuffen.

Die erste Gesteinsserie ist **Amphibolplagiophyrit**; seine Dicke beträgt 24 Schritte. Beim Anfang, direkt hinter der Bruchlinie ist er stark zusammengepreßt und dünnschieferig (sein Fallen beträgt 56° gegen $NNO=18^\circ$). Ebenfalls am Anfang können wir feine Quarzadern und sich bis zu einer Dicke von 3 dm erhebende Quarzgänge, sowie auch in der Schieferungsebene stark abgeplattete Quarzlinsen finden. In der Mitte der Serie folgen nach einer kleinen Bruchlinie minder gepreßte, dickbankige Gesteine, in beträchtlichen Felswänden, die hoch auf die felsige Berglehne hinaufführen.

Der größte Teil der Serie selbst ist gleichmäßig zusammengesetzt. In der dunkler und lichter violettbraunen Grundmasse ihrer Gesteine können wir immer viel graulichweißen Feldspat wahrnehmen, der besonders am Anfang der Serie eine etwas grünliche Schattierung besitzt, matt ist und zu dünnen, manchmal zu sehr dünnen Lamellen breitgedrückt wurde. Die Größe der Lamellen beträgt durchschnittlich 3—4 mm, es kommen aber auch 12 mm-ige Lamellen vor. Die Grundmasse ist an der Absonderungsfläche häufig schwach seidenglänzend.

Sie sind beinahe immer brekziös. Ihre *Grundmasse* war ursprünglich größtenteils glasig, aber sie hat sich überall gänzlich umkristallisiert. Der größte Teil der Produkte besteht aus sehr winzigen, nur selten 50 μ -ischen schwammigen Feldspatflaumen, aber auch die Menge der winzigen Serizitschuppchen, Fasern, und der noch kleineren Eisenerz und Titanitkörnchen.

ist so ziemlich. In ihrer Anordnung kann man überall eine Regelung gut wahrnehmen. In einzelnen Gesteinen kommt in winzigen Körnchen auch ein wenig Calcit vor, der Chlorit ist in kleinen Nestern und in feinen Schnüren minimal. Aus der Umänderung der Grundmasse entstand auch ein wenig Quarz, vielleicht infolge der serizitischen Zersetzung, und so entstanden auch felsitische Teile.

Unter den primären kristallinen Elementen der Grundmasse können wir den Plagioklas- und Eisenerz-Mikrolith ganz gut erkennen. Die Plagioklasmikrolithe sind immer klein und nicht sehr gut geformt, manchmal sind sie Kristallskeletten ähnlich. Die sekundären Feldspatkörnchen bilden um sie manchmal einen Wachstumshof. Ihre optischen Eigenschaften zeugen auf sauren Plagioklas (um Olig.) Interessant ist die Rolle des Eisenerzes der Grundmasse: ein Teil ist ziemlich gleichmäßig verteilter limonitischer und hämatitischer Magnetit, der andere Teil ist ganz ungleich verteilter Ilmenit, dessen manchmal 70 μ -ische Leisten stellenweise ein wahrhaft netzartiges Gewebe bilden, während sie an anderen Stellen hingegen ganz zu fehlen scheinen. In der Grundmasse sind reichlich *Eisenerzkristallskelette* vorhanden, aber diese Kristallskelette bestehen eigentlich aus winzigen, manchmal sehr gut automorphen Magnetitkriställchen. Diese haben sich neben- und übereinander gereiht, zu länglichen starrten oder abzweigenden, manchmal zu verästelten Gebilden vereint; in anderen Fällen sind sie wahrhafte *Gitterkristalle*, in anderen wieder verworrene Aggregate. Einzelne Ästchen oder Stäbchengestalten erreichen bisweilen die Größe von 1 mm. Sie sind immer hämatitisch oder limonitisch, was die Kristallformen der winzigen Individuen oft verdeckt. Titanitische Zersetzungsprodukte fehlen neben ihnen gänzlich.

Der *Plagioklaseinsprengling* (Ab_{70} — Ab_{70}) ist immer ein wenig serizitisch, oft sogar in großem Maße. Den Serizit kann man gewöhnlich im ganzen Kristalle überall in der Form von dünnen Fäserchen, Schuppchen finden, von welchen die Feldspate in allen Richtungen durchstoßen werden. An einzelnen Stellen versammeln sie sich auch in einzelnen Nestern. Wo die Umänderung sehr stark ist, dort ist auch Quarz und Albit entstanden. Mancherorts ist auch Calcit ausgeschieden.



Die Feldspate der frischesten Gesteine sind beinahe immer zwillingslamellig und gewöhnlich aus wenigen und breiten Albitzwillingen zusammengesetzt, häufig ist der Karlsbader, selten der Periklin und der Manebacher Zwilling. Aber es sind auch Druckviellinge vorhanden. Sie sind dynamisch stark umgeformt, gekrümmt, runzelig und manchmal sogar in Stücke zerfallen. Die Stücke werden von Serizitfasern, die auf die Richtung der zwischen ihnen vorhandenen Spalten vertikal gestellt sind, zusammengekittet. So gebildete Serizitstreifen verbinden auch von einander entferntere Feldspatkristalle. Die Pseudomorphosen der gänzlich umgewandelten Feldspate sind ihrer Substanz nach Aggregate von Serizit, Albit und Quarz.

Die Gestalt des femischen Silikatminerals ist an vielen Stellen gut verblieben und zeugt überall auf *Amphibol*. Seine Größe erhebt sich bis 2 mm. Die Mineralien des Eisenerzrahmens sind Magnetit, Hämatit, Limonit, zu welchen sich immer Chlorit und Titanit, seltener Titanomorphit gesellt. Binnen dieser folgen sehr verschiedene Mineralien: in den frischeren Gesteinen herrscht der Chlorit und zwar *Klinochlor* oder *Pennin* mit mehr minder Eisenerz, zu welchen sich manchmal *Quarz* und *Serizit* gesellt. In den stärker umgeänderten Gesteinen vermindert sich binnen des Eisenerzrahmens der Chlorit und seine Stelle wird von Serizit und Quarz eingenommen. In solchen Fällen finden wir den Chlorit häufig um die Pseudomorphosen in der Grundmasse und in den Rissen der Feldspate. Das Erscheinen des *Calcits* ist sehr launenhaft, manchmal nimmt er Platz im innersten Teil der Pseudomorphosen, manchmal bildet er kleine Nester in unregelmäßigen Lagen, an anderen Stellen wieder befindet er sich direkt neben dem Erzrahmen. Seine Menge ist nicht maßgebend und manchmal fehlt er auch. Die Form des Amphibols wurde auch von der ursprünglichen Korrosion sehr deformiert; in den Einbuchtungen befindet sich die Grundmasse in einem ebenso zersetzten Zustand, wie die freie Grundmasse.

Größere Eisenerzkörner sind wenig und diese sind *Magnetit* und *Titanomagnetit*; die Ränder ihrer sich bis 0.7 mm erhebenden Körnchen sind manchmal zerstaubt. Manchmal sind sie ganz zersetzt. Die Menge des *Apatits*, *Zirkons* und *Rutils*

ist minimal, manchmal erreichen sie aber eine beträchtliche Größe (0.4 mm). Der Zirkon ist nicht immer gedrunen, manchmal bildet er lange, nadelförmige Kristalle. Der *Titanit* kommt manchmal unter solchen Umständen vor, daß man ihn für ein primäres Mineral halten muß; seine automorphen Kristalle zeigen manchmal Grothit-artige Eigenschaften.

Der *Klinochlor* ist in einzelnen Gesteinen vom normalen abweichend braun gefärbt. Seine feststellbaren optischen Eigenschaften: $n_z - n_p$ max. 0.010, $n_p : 001 = 7^\circ$, opt. Achsenöffnung cca. $+ 45^\circ$, n_z : blaß bräunlichgelb, n_p : dunkel bräunlichbraun. In mancher Klinochlorlamelle sind sehr viel winzige Eisen-erzstäbchen vorhanden, die in der Richtung der Basis gelagert sind. Der *Zoisit* β bildet sehr scharfe, aber immer zerbrochene Kristalle in den Amphibolpseudomorphosen; der *Klinozoisit* und der *Pistazit* sind immer xenomorph.

Das analysierte verhältnismäßig frischeste Gestein stammt von dem 14. Schritt der Serie. Das Mittelergbnis der Messungen: Grundmasse 63 %, Feldspateinsprengling 30 %, Amphibolpseudomorphose 5 %, porph. Magnetit und sonstige Mineralien 2 %. Sein spezifisches Gewicht beträgt : 2.649.

Originalanalyse :	OSANN's Werte:		NIGGLI's Werte:	Amerikanische Werte:
SiO ₂ . . 60.08	s . . . 68.02	S . . 22	si . 207	qu . . 10.83
TiO ₂ . . 1.87	A . . . 6.83	Al . 4	qz + 21	or . . 3.56
Al ₂ O ₃ . 19.66	C . . . 4.98	F . . 4	al . 40	ab . . 50.57
Fe ₂ O ₃ . 1.52	F . . . 7.33		fm . 23	an . . 20.15
FeO . . 4.22	a . . . 10.5	Al . 15.5	c . 15.5	hy . . 6.73
MnO . . 0.10	c . . . 8	C . . 6	alk 21.5	mt . . 2.21
MgO . . 1.26	f . . . 11.5	Alk . 8.5	k . .08	ilm . . 3.56
CaO . . 4.20	n . . . 9.3		mg . .28	ap . . 0.25
Na ₂ O . . 5.98	Reihe . a	NK . 9.3	Schn 4/5	C . . . 1.76
K ₂ O . . 0.64	A ₂ C ₂ F . 58.27	MC . 2.9		1. (II) . 5.2. (3) . 5
P ₂ O ₅ . . 0.12	k . . . 1.17		ck . . .41	
+ H ₂ O . . 0.75			cn . . .42	
- H ₂ O . . 0.10	BECKE's ξ η ζ ϑ_{011}			
100.50	Werte: 61 55 37 12.3			

Was den Normquarz betrifft, bemerke ich, daß im Gesteine kein porphyrischer Quarz zugegen ist, und so kann er sich nur auf die felsitischen Teile der Grundmasse und auf die Umwandlungsprodukte beziehen. Auf Grund der Berechnungswerte ist er bei OSANN mit den Andesiten verwandt; bei NIGGLI fällt er zwischen die quarzdioritischen und essexitdio-

ritischen Magmen mit der Bemerkung, daß er im quarzdioritischen Magma nur mit dem als Anhang erwähnten Gladkajt Typus identifiziert werden kann, während er im essexitdioritischen Magma mit mehreren Gliedern genau übereinstimmt; er besitzt also einen trachyandesitischen Charakter.

Im amerikanischen System sitzt das Gestein neben dem Oligoklasporphyrit von Koppánd (Siebenbürg. Erzgebirge).

Die Substanz der am Anfange der Serie erwähnten sehr häufigen dünnen Adern ist vorherrschend QUARZ, manchmal in der Form langgestreckter, meist aber isometrischer Körner, mit vielen Gas- und Flüssigkeitseinschlüssen. Die Menge des *Calcits* ist ständig, aber gering, immer in lückenausfüllender, vollständig unregelmäßiger Gestalt. In anderen Fällen bildet er vonseiten des Gesteins die Grenzen der Adern, manchmal in stengeliger Ausbildung. Selten ist der Pennin in kleinen Lamellen und Aggregaten, minimal der Hämatit, Pistazit und Limonit. Auch Bruchstücke des Amphibolplagiophyrits sind häufig in diese Adern eingelangt. Sämtliche Mineralien der Adern sind stark kataklastisch.

Ebenso ist die Zusammensetzung der dicken Quarzgänge, nur ist in diesen der *Calcit* nicht lückenausfüllend und seine Gestalt ist um gar nichts schlechter als die des *Quarzes*, mit dem er oft verwoben ist; mit seinen gebogenen Zwillingsstreifen veranschaulicht er gut die Wirkung der Pressung. Im Quarz sind sehr viele Gas-, Flüssigkeits-, winzige opake und nicht opake Körncheneinschlüsse. Auch in den größeren Calcitkristallen sind Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse.

Am Ende derselben Gesteinsserie befinden sich auch solche Gesteinsarten: **Quarzamphibolplagiophyrite** in der Dicke von einigen Schritten, in welchen man megaskopisch außer den sich in einer Richtung hinziehenden großen Feldspaten auch die 1--2mmigen Amphibolprismen wahrnehmen kann. Ansonsten sind sie äußerlich den vorher besprochenen Plagiophyriten täuschend ähnlich, man kann sie nur auf Grund von Laboratoriumsuntersuchungen von jenen unterscheiden, so, daß ich diese von jenen in der Serie nicht separiert habe.

Ihr mikroskopisches Bild unterscheidet sich von den Obi-

gen hauptsächlich darin, daß sie auch *Porphy Quarz* enthalten, der durchschnittlich 1 mm-ige Kristalle bildet: gut gestaltete obzwar korrodierte Doppelpyramiden. An den Quarzkristallen ist die undulöse Auslöschung und die der Zwillingbildung ähnliche Streifung eine allgemeine Erscheinung. Seine Einschlüsse sind Gas, Flüssigkeit und Zirkon. Es kommt um sie oft auch ein Wachstumshof vor. Der *Plagioklaseinsprengling* (Ab₇₂—Ab₆₈) und die *Amphibolpseudomorphosen* sind mit den vorigen identisch. In der Grundmasse befindet sich nur stellenweise ein etwas reichlicherer felsitischer Teil als in den vorigen Gesteinen. Die näher untersuchten Exemplare waren alle genügend frisch, bedeutend frischer als die früher besprochenen Gesteine im allgemeinen.

Im analysierten Exemplare (vom 23. Schritte der Serie) beträgt die Grundmasse 69%, der Feldspateinsprengling 18%, der Porphy Quarz 4%, die Amphibolpseudomorphose 7%, größere Eisenerzkörner und sonstige Mineralien 2%. Calcit habe ich nur in den opacitrandigen Pseudomorphosen gefunden und habe ihn deshalb zur Menge des Amphibols genommen. Sein spezifisches Gewicht beträgt: 2·634.

Originalanalyse :	OSANN'S Werte :				NIGGLI's Werte :	Amerikanische Werte :
SiO ₂ . . 64·00	s . . . 70·73	S . . . 22·5	si . . 239	qu . . 18·06		
TiO ₂ . . 1·09	A . . . 5·86	Al . . 3	qz + 59	or . . 11·23		
Al ₂ O ₃ . 15·03	C . . . 3·79	F . . . 4·5	al . . 33	ab . . 36·37		
Fe ₂ O ₃ . 1·27	F . . . 9·97		fm . . 29	an . . 16·06		
FeO . . 4·19	a . . . 9	Al . . 14	c . . 18	hy . . 9·10		
MnO . . 0·18	c . . . 5·5	C . . . 7·5	alk . 20	di . . 3·71		
MgO . . 2·18	f . . . 15·5	Alk . 8·5	k . . 22	mt . . 1·83		
CaO . . 5·13	n . . . 7·7		mg . 41	ilm . . 2·07		
Na ₂ O . . 4·30	Reihe . a	NK . 7·7	Schn 4	ap . . 0·12		
K ₂ O . . 1·90	A ₆ C ₂ F . 52·71	MC . 4·1	co ₂ 2·8	ca . . 1·25		
P ₂ O ₅ . . 0·10	k . . . 1·34			Il . 4 . $\frac{2}{3}$. 4 .		
CO ₂ . . 0·55			ck . . 39			
+ H ₂ O . . 0·51	BECKE'S ξ η ζ ϑ ₀₁₁		cn . . 45			
- H ₂ O . . 0·09	Werte: 53 51 38 9·2					
100·52						

Der Betrag des Normquarzes scheint ein wenig zu viel zu sein, die kann nur in der Grundmasse stecken, weil porphyrischer Quarz verhältnismäßig wenig vorhanden ist. Laut der aus der Analyse erhaltenen Angaben gehört das Gestein bei OSANN zwischen die saueren Andesite, bei NIGGLI aber in das

quarzdioritische Magma; es hat also im großen ganzen eine mit dem vorigen Gestein übereinstimmende Lage; im amerikanischen System gelangt es in eine quarzhältige Gruppe (Dacos—Tonalos), was seiner chemischen Zusammensetzung ganz gut entspricht.

*

Die zweite Gesteinsserie ist im ganzen 8 Schritte dick. Ihre Substanz ist **Amphibolplagiophyrituff**. Am Anfange der Serie finden wir dunkler violette, ganz dichte Gesteine, dann werden sie lichter und porphyrischer, am Ende werden sie licht gelblichgrau mit einer blaßgrünen Schattierung. Sie sind nur selten dünnstieferig. Längs sehr schmaler Linien sind sie in der Schieferungsrichtung häufig zerrieben. Reibungsbrekziöse Teile sind häufig. Das Fallen in der Mitte beträgt 49° gegen $\text{NNO} = 20^\circ$. Seine größeren Feldspate mit ziemlich verwaschenen Grenzlinien erheben sich nur selten zur Größe von 4 mm.

Die Umänderung ist großmäßig, an einzelnen Stellen sind sie neben anderen auch calcitisiert. *Ursprünglich sind sie aus Mineralienkörnern und Asche zusammengesetzte Tuffe*, agglomeratische habe ich zwischen ihnen keine gefunden.

Die *Bindesubstanz* ist stellenweise felsitisch, anderorts feldspatisch kristallisiert, immer bei reichlicher *Serizit*-bildung. Ziemlich häufig ist auch die *Quarzbildung*. Die so entstandenen Bestandteile sind von sehr verschiedener Größe. Manches ganz unregelmäßige und mit Serizit vollgepfropfte Feldspatkörnchen erreicht auch 0.3 mm, andere hingegen sind kaum unterscheidbar winzig. Es kommen auch einzelne primäre Feldspatmikrolithe vor, aber auch deren Grenzlinien sind infolge der an sie gewachsenen sekundären Feldspatflaumen sehr unsicher. Sehr charakteristisch für die Bindesubstanz ist die große Menge des *Magnetit*, der aus gleichmäßig verteilten, im großen ganzen gleich winzigen Kriställchen besteht, von denen das größte die Größe von $10\ \mu$ nicht überschreitet. Besonders die kleineren sind gute Oktaeder mit sehr scharfen Randlinien. Diesen spinellartigen Magnetit näher untersuchend, gewahren wir, daß er größtenteils zu Hämatit und Limonit verwandelt ist. Außerdem befinden sich in der Bindesubstanz auch ein wenig *Epidot* und viel *Titänit*. Der stellenweise in großer

Menge vorkommende *Calcit* ist grösstenteils fremd zu dem Gestein, was außer seinen Erscheinungsverhältnissen auch das noch bezeugt, daß in einzelnen solchen Gesteinen der Serie, in welchen die chemische Umwandlung noch stärker ist, als in den besprochenen verhältnismäßig frischesten Exemplaren, überhaupt kein *Calcit* vorkommt, oder derselbe nur minimal ist. Der *Chlorit* bildet kleinere Anhäufungen und sich in der Schieferungsrichtung hinziehende spärliche Streifen.

Der größte Teil der *Plagioklassprenglinge* sind Bruchstücke, aber es kommen auch fast ganz unversehrt gebliebene Kristalle vor. Ihre chemische Umwandlung ist in der ganzen Serie nicht gleichförmig. Es gibt Gesteine, in welchen sie sehr stark ist, in diesen sind sogar die Feldspatzwillingsstreifen verwaschen. Die dynamische Wirkung ist überall sehr stark, die undulöse Auslöschung, die Zwillingslamellenbiegung ist allgemein. Die näher bestimmbar sind *Oligoklasandesin* und *Andesinarten* (Ab_{68} — Ab_{62}). In vielen Fällen ist ihr Erscheinen infolge der Zersetzung schwammig oder noch eher skelettartig, nämlich die Zersetzungsprodukte erscheinen manchmal in einzelnen Nestern und vermehren sich so sehr, daß sich die frischeren Teile nur als diese Nester umgebende dünne Bänder zeigen. In einzelnen Fällen scheinen diese frischeren Teile einander kreuzende dünne Linien zu sein und die Zersetzungsprodukte sind in deren Fächer eingelagert.

Der größte Teil der Zersetzungsprodukte des Plagioklas ist *Serizit*, sehr gering ist die Menge des *Quarzes*, *Albits* und *Calcits*, spärlich ist der *Epidot* und der *Kaolinit*. Hier und da färbt ihn *Chlorit* und *Limonit*.

Ein großer Teil des Stoffes des *femischen Silikatminerals* hat sich von seinem Platze entfernt und im Gestein verteilt, so, daß die ursprüngliche Gestalt nur sehr spärlich verblieben ist. Diese Gestalt zeugt auf *Amphibolkristall*, um welches sich auch Eisenerzausscheidung befindet. Der entstandene *Pennin* wird oft von *Hämatit* und *Limonit* gefärbt. In einzelnen *Chlorithaufen* und nahe zu denselben kann man auch winzige Lamellen und lamellige Aggregate des braunen *Biotits* (n_g = gelblichbraun, n_p = blaß grünlichgelb, n_g — n_p max. 0.032, scheinbar einachsig) beobachten. Die größeren Eisenerzkörper entsprechen dem *Titanomagnetit*, neben seinen limoniti-

schen Produkten finden wir immer mehr-weniger Titanit, aber es ist auch reiner *Magnetit* vorgekommen. Die Menge des porphyrischen Eisenerzes ist auch zusammengekommen gering. Das Bild wird von einigen Körnern *Apatit* und *Zirkon* vervollständigt.

Im analysierten Gesteine (6. Schritt der Serie) ergeben die volummetrischen Messungen nur ein annäherndes Ergebnis, denn von den Chlorithaufen kann man nur teilweise sagen, daß sie Pseudomorphosen sind und das Feldspatgebrösel besteht stellenweise aus so winzigen Körnern, daß es unmöglich ist, sie zu zählen. Deshalb teile ich die Daten nicht mit. Das spez. Gewicht des Gesteins beträgt: 2.657.

Originalanalyse :	OSANN'S Werte :		NIGGLI'S Werte :	Amerikanische Werte :
SiO ₂ . . 62.00	s . . . 70.10	S . . 22.5	si . 231	qu . . 12.01
TiO ₂ . . 1.01	A . . . 7.06	Al . 4	qz + 37	or . . 17.18
Al ₂ O ₃ . 18.21	C . . . 4.90	F . . 3.5	al . 40	ab . . 39.04
Fe ₂ O ₃ . 1.65	F . . . 5.93		fm . 18	an . . 20.30
FeO . . 2.74	a . . . 11.5	Al . 14.5	c . 18.5	hy . . 4.39
MnO . . Spur	c . . . 8.5	C . . 7.0	alk 23.5	di . . 1.81
MgO . . 1.13	f . . . 10	Alk . 8.5	k . 28	mt . . 1.53
CaO . . 4.60	n . . . 7.0		mg . 35	ilm . . 1.92
Na ₂ O . . 4.62	Reihe . β	NK . 7.0	Schn 5	ap . . 0.25
K ₂ O . . 2.90	A ₆ C ₂ F . 58.09	MC . 2.5		1.4. ² / ₃ . 4.
P ₂ O ₅ . . 0.12	k . . . 1.20		ck . . 40	
+ H ₂ O . . 1.01			cn . . 49	
— H ₂ O . . 0.27	BECKE'S	ξ η ζ θ ₀₁₁		
100.26	Werte: 63 58 42 11.3			

Auf Grund der Angaben der Analyse ist ein etwas trachyandesitischer Charakter unzweifelhaft, was wahrscheinlich sekundär: ein Ergebnis der die Serizitisierung hervorgerufenen Prozesse ist. Im Systeme OSANN'S ist es mit Latitarten verwandt, im Systeme NIGGLI'S gehört es in das essexitdioritische Magma, wo es mit mehreren aus dem Ortiz Mts stammenden Typen gänzlich übereinstimmt. Die OSANN'schen Parameter stimmen teilweise mit einem aus Ortiz Mt stammenden Dazit, teilweise mit einem Quarzmonzonit (Idaho) überein.

*

Die Glieder der dritten Gesteinsserie sind **Plagiophyrite** von bereits reinerem Typ, welche eine 14 Schritte dicke Serie bilden.

Nach den besprochenen Tuffen kommt ein stark gepreßter dunkelgrauer, nach diesem ein dickbankiger, wirklich massiger Plagiophyrit, der beim 3. Schritte brekziös wird und viele, aus kalkigem Sandstein bestehende Einschlüsse enthält; dann folgt ein stark umgewandeltes Gestein, aber beim 5. Schritte steht wieder genügend frischer Oligophyrit an, dessen Serie von einer Reibungsbrekzie geschlossen wird.

Diese violettbraunen, dunkler-lichter braunen Gesteine sondern sich in der Schieferungsrichtung in dicken Tafeln ab und sind nur am Anfang der Serie dünn-schieferig. Die schönsten massigen Typen befinden sich in der Mitte der Serie. Sie sind gut porphyrisch. Die gewöhnlich matten Feldspate erreichen sogar eine Größe von 8 mm und sind manchmal sogar in den weniger schieferigen Gesteinen flachgepreßt. Sie sind breite Tafeln oder etwas längliche Prismen. Im Gesteine können wir auch spärlich schwärzliche Prismen und unregelmäßige grünliche Flecken (femische Mineralien) wahrnehmen, welche eine Größe bis 3 mm erreichen.

Auf Grund ihres mikroskopischen Bildes gibt es 2 Typen. Den etwas basischeren vertreten die dunkelgrauen, stärker gepreßten Gesteine am Anfange der Serie, während die übrigen etwas saurer sind und auch wenigen Porphy Quarz enthalten. Diese Abweichung ist aber überhaupt nicht wesentlich, so, daß man sie zusammen besprechen kann.

Ihre *Grundmasse* zeigt sehr verschiedene Grade der Umkristallisierung, obzwar es scheint, daß ursprünglich eine jede mehr-minder glasig war. In den gepreßteren Gesteinen am Anfange der Serie hat sie sich sekundär ganz umkristallisiert und es entstanden daraus sehr feiner Felsit, viele schwammige, größere (bis 80 μ) Feldspatkörnchen, Serizit und viel Ferrit. Die Feldspatkörnchen werden von den Serizitfasern ganz durchgedrungen. Diese Bestandteile sind genügend gleichmäßig verteilt. Zu ihnen gesellt sich noch in sehr ungleicher Verteilung Titanit, Chlorit, Quarz und minimaler Epidot.

Das zweite Extrem wird von der *Grundmasse* der sich in der Mitte der Serie befindlichen violettbraunen Gesteinen vertreten. Hier ist die primäre fluidale Anordnung der Bestandteile noch sehr gut sichtbar. Ein beträchtlicher Teil ist isotrope Glasbasis mit sehr viel Ferrit. Die nur teilweise Umkristallisierung ist hauptsächlich feldspatisch. Im Glase ist sichtbar,

daß von einander teilweise abgesonderte isometrische oder ein wenig längliche xenomorphe Feldspatkörnchen ebenfalls voll Ferritpunkten sind. Der Serizit ist häufig, Quarz ist nur sehr selten nachweisbar. Ein Teil des Eisenerzes ist ein Haufen ilmenitartiger dünner Stäbchen, aber Titanit erscheint nicht überall bei ihrer Zersetzung. Die Verteilung des Eisenerzes ist unregelmäßig und dies macht das fluidale Gefüge gut wahrnehmbar, da an Eisenerz ärmere und reichere Teile lagenförmig von einander absondern. Die gemessene Richtung der Strömung zeigt an einer Stelle (9. Schritt) in der Schieferungsebene gegen $NO=50^\circ$, sie bildet also mit der Richtung des Fallens 30° .

Zwischen diesen beiden Extremen stehen die Gesteine des Endes der Serie, deren nachträglich hypokristallinisch gewordene Grundmasse ebenfalls fluidal ist und deren längliche sekundäre Feldspatflaumen in der Schieferungsebene ausgebildet sind. Die Richtung der Strömung in der Schieferungsebene fällt auch nicht genau mit der Richtung des Fallens überein, genauer bestimmen konnte man sie aber nicht.

Der überwiegend große Teil der porphyrischen Mineralien ist *Plagioklas*, welcher in den gepreßteren Gesteinen sehr kataklastisch ist; aber auch in den unversehrteren Gesteinen des mittleren Teiles ist er ziemlich zerdrückt. Er ist immer zwillingslamellig, hauptsächlich nach dem Albit und dem Karlsbader Gesetz. Die Erhaltung und sogar die Art betreffend besteht ein geringer Unterschied zwischen den Feldspaten der beiden erwähnten Typen.

In den stärker gepreßten Gesteinen am Anfange der Serie ist der Plagioklas stark umgewandelt und besitzt eine solche schwammige, zellige Struktur, wie in den besprochenen Plagiophyrituffen. Die Umwandlung ist hauptsächlich serizitisch, sehr untergeordnet kaolinisch und an manchen Stellen kann man auch winzige Calcitkörnchen finden. Die bestimmbar sind basische *Oligoklase* ($Ab_{68}-Ab_{74}$). Die Feldspate der größeren Masse der Serie sind etwas frischer, aber der Serizit kann in jedem Feldspat nachgewiesen werden. Seiner Art nach ist er *Oligoklas* ($Ab_{77}-Ab_{83}$). Ausser seinen kurzen breiten Lamellen kommen auch nach der *c* Kristallachse langgezogene Prismen vor. In den Feldspaten beider Serien kommen ausser den ordentlichen Einschlüssen (Apatit, Zirkon) auch gute kri-

stallförmige chloritische Pseudomorphosen vor, die von der Feldspatsubstanz teilweise oder ganz eingeschlossen werden.

Porphyrischer *Quarz* ist nicht viel vorhanden und auch nicht in jedem Gestein nachweisbar. Er ist immer kataklastisch. Seine gute Porphyrquarzform wird durch bogenförmige korrosionale Einbuchtungen verzerrt. *Femisches Silikatmineral* ist auch wenig vorhanden, manchmal ist seine Menge ganz minimal. Es gibt Gesteine, in welchen nur die spärliche chloritische Färbung der Grundmasse sein einstiges Vorhandensein zeigt. Das Mineral der sehr seltenen chloritischen Pseudomorphosen und der unregelmäßigen Haufen ist hauptsächlich *Penin*, untergeordnet *Eisenerz*, zu welchen sich manchmal auch *Epidot* und *Calcit* gesellt; einzelne wiederum werden hauptsächlich von *Serizit* ausgefüllt. Die Gestalt der Pseudomorphosen ist gewöhnlich ein gedrungenes Prisma, manchmal hingegen ein langes schlankes Prisma. Zwischen ihrem Ausfüllungsstoff ist kein wesentlicher Unterschied. Es ist manchmal dem *Pyroxen*, manchmal dem *Amphibol* ähnlich, aber auch um dem letzteren fehlt der Eisenerzrahmen und er enthält ebenfalls nicht mehr Eisenerz, wie die übrigen. Es ist möglich, daß alle Pyroxen gewesen sind, aber bestimmt kann man darauf nicht folgern.

Größeres porphyrisches Eisenerz ist überall wenig vorhanden. Aus seiner Zersetzung schließe ich, daß es teilweise *Magnetit*, teilweise *Titanomagnetit* ist. Ihre Kristalle sind sich bis 0.4 mm erhebende automorphe Gestalten. In den in der ersten Hälfte der Serie erwähnten zersetzten Gesteinen ist auch *Pyrit* in gut geformten Einzelkristallen oder in deren Aggregaten, manchmal in unregelmäßigen Schnüren vorhanden. In diesen zersetzten Gesteinen ist viel *Epidot*, *Zoisit*, und auch *Calcit* zugegen. Zu erwähnen sind noch *Zirkon*, *Rutil*, *Apatit* und *Hämatit*. An manchen Stellen vermehrt sich der Apatit sehr, manchmal in langgedehnten feinen Säulen und Nadeln.

In dem analysierten, verhältnismäßig frischesten Exemplare des etwas basischeren stark gepreßten Plagiophyrits (1. Schritt der Serie) beträgt die Grundmasse 74%, der Plagioklaseinsprengling 22%, die femische Pseudomorphose 2.5%, das porphyrische Eisenerz und sonstige Mineralien 1.5%. Sein spezifisches Gewicht beträgt: 2.682.

Originalanalyse :	OSANN's Werte :				NIGGLI's Werte :	Amerikanische Werte :
SiO ₂ . . 59.50	s . . . 68.23	S . . 22	si . 212	qu . . 11.80		
TiO ₂ . . 1.00	A . . . 6.82	Al . 3.5	qz + 26	or . . 14.07		
Al ₂ O ₃ . 16.73	C . . . 4.32	F . . 4.5	al . 35.5	ab . . 39.29		
Fe ₂ O ₃ . 2.73	F . . . 9.32		fm . 25	an . . 17.71		
FeO . . 2.23	a . . . 10	Al . 14	c . 18	hy . . 0.67		
MnO . . 0.11	c . . . 6.5	C . . 7.5	alk . 21.5	di . . 6.21		
MgO . . 1.98	f . . . 13.5	Alk . 8.5	k . 25	mt . . 3.97		
CaO . . 4.74	n . . . 7.4		mg . 42	ilm . . 1.90		
Na ₂ O . . 4.65	Reihe . β	NK . 7.4	Schn 5	ap . . 0.75		
K ₂ O . . 2.38	A ₆ C ₂ F . 58.88	MC . 3.6		Il . 4.3.3.		
P ₂ O ₅ . . 0.35	k . . . 1.15		ck . . 38			
+ H ₂ O . . 2.93			cn . . 45			
- H ₂ O . . 0.26	BECKE's ξ η ζ ϑ ₀₁₁					
99.59	Werte: 57 53 39 9.9					

Auf Grund der Angaben der Analyse fällt er bei NIGGLI zwischen die normaldioritischen und normalmonzonitischen Magmen. Zum ersteren Magma steht er zwar näher, aber der größere Betrag der Alkalien und die *si* Zahl verursachen einen Unterschied. Bei OSANN fällt er mit Andesit, Latit und Dioritporphyrit zusammen. Seine Familienwerte entsprechen der saueren Andesitgruppe gut. Seinen Umänderungsgrad zeigt ausser anderem die neben der wenigen Kieselsäure auffallende Menge des Normquarzes.

Im aus dem herrschenden Tyqus, aus dem Oligoklasporphyrit analysierten Exemplar (8. Schritt der Serie) beträgt die Grundmasse 64%, der Plagioklaseinsprengling 31%, die femische Pseudomorphose 2%, größere Magnetitkörner und sonstige Mineralien 1%. Sein spezifisches Gewicht beträgt: 2.677.

Originalanalyse :	OSANN'S Werte :				NIGGLI's Werte :	Amerikanische Werte :
SiO ₃ . . 64.50	s . . . 72.94	S . . 23.5	si . . 266	qu . . 15.88		
TiO ₂ . . 0.99	A . . . 7.85	Al . 3.5	qz . + 50	or . . 17.40		
Al ₂ O ₃ . 15.59	C . . . 2.40	F . . 3	al . . 38	ab . . 44.95		
Fe ₂ O ₃ . 3.35	F . . . 6.56		fm . 18	an . . 9.92		
FeO . . 1.37	a . . . 14	Al . 14	c . . 15	di . . 4.02		
MnO . . 0.04	c . . . 4.5	C . . 5.5	alk . 29	mt . . 1.67		
MgO . . 0.50	f . . . 11.5	Alk . 10.5	k . . 27	hm . . 2.19		
CaO . . 3.34	n . . . 7.3		mg . 16	ilm . . 1.88		
Na ₂ O . . 5.32	Reihe . β	NK . 7.3	Schn 5	1.4.2.4.		
K ₂ O . . 2.94	A ₆ C ₂ F . 58.46	MC . 1.7	ck . . 23			
P ₂ O ₅ . . Spur	k . . . 1.24		cn . . 29			
+ H ₂ O . . 2.15						
- H ₂ O . . 0.21	BECKE'S ξ η ζ ϑ ₀₁₁					
100.31	Werte: 67 53 44 5.7					

Die Analyse weist auf Oligoklasporphyrit, mit etwas höherem Kieselsäuregehalt als gewöhnlich. Im Systeme NIGGLIS paßt er am besten in daß plagioklasgranitische Magma, wohin auch der Prestener Oligoklasit gehört; im amerikanischen System gelangt er ebenfalls in den Subrang in welchem dieser Oligoklasit ist. Auf Grund der OSANN'schen Parameter steht er auch zu diesem Gestein am nächsten und seine Typenwerte stimmen mit den Daciten und Trachyten überein. Weil aber auf Grund des mikroskopischen Bildes der Normquarz (*qu*), wie auch die Quarzzahl (*qz*) als zu groß scheint, glaube ich, daß die Annäherung zu den Quarzplagiophyriten das Ergebnis der die viele Kieselsäure befreienden Umänderung ist (Wegführung der Alkalien), weil er ansonsten ein sehr guter Normaloligophyrittypus ist.

*

Die folgende, 8 Schritte dicke vierte Gesteinsreihe wird von verschiedenen, aber ähnlich zusammengesetzten Tuffschichten gebildet. Ihr größter Teil ist **Oligoklasporphyrittuff**, nur am Ende sind einige dm **Andesinporphyrittuffe** vorhanden.

Die Lagerung betreffend erwähne ich, daß nach den besprochenen Plagiophyriten stark reibungsbrekziöser grünlichbrauner Tuff folgt, dann folgt lichtgrünlichgrauer porphyrischer Tuff mit vielen Quarzitlinsen, dann kommt einschlußfreier grünlichgrauer ebenfalls porphyrischer Tuff, dessen Fallen 51° gegen $NNO=23^{\circ}$ beträgt. Der am Ende der Serie befindliche basischere Tuff unterscheidet sich von diesen nur durch seine dunkler grünere Farbe.

Sie sind dünnstieferige Gesteine, an deren Absonderungsflächen sich manchmal ein dunkelgrünes Chlorithäutchen befindet. Ihre megaskopischen gräulichweissen Feldspate sind gewöhnlich sehr klein, aber es kommen auch 6 mmige vor und sie sind nur selten glänzend. Im reibungsbrekziösen Tuff ist Calcit die Kittsubstanz und darin bildet der Chlorit einzelne Andern, manchmal größere Nester. Der größte Teil des gesammelten reichen Materials ist Aschentuff, mit mehr oder weniger Mineralienkörnern und nur einen kleinen Teil kann man infolge der Vermehrung des Plagioklases Mineralientuff nennen.

Die primäre Aschenstruktur der *Bindesubstanz* kann man sogar bei den am geringsten umgeänderten Tuffen nur sehr selten wahrnehmen; hier ist die mannigfaltige Gestalt der winzigen Glasscherben sehr verwaschen noch zu bemerken. In den isotropen Teilen hat die unregelmäßige Verteilung des ausgeschiedenen Ferrits eine geringe Granulationsstruktur verursacht. Die nachträgliche Umkristallisierung ist ebenso, wie bei den besprochenen Plagiophyrittuffen, hauptsächlich feldspatisch und serizitisch, untergeordnet titanitisch, kaolinisch, epidotisch, aber die Kristallisationsprodukte sind überall sehr klein. In einzelnen stärker umgeänderten Tuffen sind die Feldspate korn- oder fadenförmig, manchmal sind sie leistenförmigen primären Mikrolithen ähnlich. Sie sind immer sehr xenomorph und nicht immer starr. Es ist interessant, daß in diesen, einen größeren Umkristallisationsgrad besitzenden Tuffen auch mehr primäres Feldspatgebrösel vorhanden ist, aber am stärksten ist die Umkristallisierung der Bindesubstanz in den Mineralientuffen, wo die neugebildeten Körnchen sogar die Größe der kleineren Feldspatbruchstücke erreichen. Es ist aber meistens möglich sie zu unterscheiden. In einzelnen stark umgeänderten Tuffen ist die ursprüngliche Bindesubstanz beinahe ganz zu Serizit geworden, dessen Anordnung mit der Schieferung übereinstimmt.

Beinahe alle größere Mineralienkörner sind Feldspate, und zwar im größten Teil basischer *Oligoklas* (Ab_{64} — Ab_{70}), untergeordnet ist das Eisenerz und die Pseudomorphose irgend eines femischen Minerals. Das Erscheinen des Oligoklas ist im großen ganzen so, wie in den besprochenen Plagiophyrittuffen, weshalb ich hier nur kurz erwähne, daß ihn größtenteils Zerplatzensbruchstücke vertreten und daß die Serizitbänder sogar die noch verhältnismäßig frischesten Kristallbruchstücke kreuz-quer durchziehen und sie in Stücke teilen.

Aus den hauptsächlich mit Chlorit und Serizit ausgefüllten Pseudomorphosen können wir auf das primäre *femische Silikatmineral* nicht bestimmt schließen. Die Gestalt deutet am besten auf *Pyroxen*. Die manchmal 0.5 mmigen *Magnetit*kristalle sind unter den dynamischen Wirkungen in Stücke gerissen und die einzelnen Stücke werden durch Serizitbänder

in auf die Sprünge senkrechten, mit einander parallelen Fasernreihen verbunden.

In den am Ende der Serie befindlichen etwas basischen Aschentuffen erreicht das größte Feldspatbruchstück kaum die Größe von 0.2 mm, aber diese Bruchstücke sind zum Staunen frisch; ihre Art ist *Andesin* (Ab_{59} — Ab_{63}). Das wenige Eisenerz ist frischer *Magnetit*, aber diese Gesteine enthalten sehr viel *Titanit* in winzigen xenomorphen Körnern und ihren Aggregaten. In diesen Gesteinen sind absolut keine chloritischen Pseudomorphosen vorhanden, nur eine minimale Menge gänzlich unregelmäßiger *Chlorit*aggregate und bedeutend mehr *Epidot*haufen.

Im analysierten, verhältnismäßig frischesten Tuff aus der ersten Hälfte der Serie (3. Schritt) beträgt die Bindesubstanz 78%, der Feldspateinsprengling 17%, die femische Pseudomorphose 3%, größeres Eisenerzkorn und sonstige Mineralien 2%. Sein spezifisches Gewicht beträgt: 2.685.

Originalanalyse :	OSANN'S Werte :		NIGGLI'S Werte :	Amerikanische Werte :
SiO ₂ . . 57.75	s . . . 66.52	S . . 21.5	si . 195	qu . . 9.53
TiO ₂ . . 1.77	A . . . 6.71	Al . 3.5	qz + 13	or . . 13.90
Al ₂ O ₃ . 16.62	C . . . 4.30	F . . 5	al . 33	ab . . 39.03
Fe ₂ O ₃ . 1.06	F . . . 11.20		fm . 27	an . . 17.71
FeO . . 3.30	a . . . 9	Al . 13.5	c . 19.5	hy . . 4.20
MnO . . 0.07	c . . . 6	C . . 8	alk . 20.5	di . . 7.80
MgO . . 2.94	f . . . 15	Alk . 8.5	k . . 25	mt . . 1.53
CaO . . 5.36	n . . . 7.4		mg . 55	ilm . . 3.36
Na ₂ O . . 4.60	Reihe . β	NK . 7.4	Schn 5	ap . . 0.55
K ₂ O . . 2.35	A ₆ C ₂ F . 60.06	MC . 4.3		ll . 5.3.4.
P ₂ O ₅ . . 0.55	k . . . 1.10		ck . . 39	
+ H ₂ O . . 3.49			cn . . 46	
— H ₂ O . . 0.02	BECKE'S ξ η ζ ϑ ₀₁₁			
99.88	Werte: 53 52 40 8.9			

Die aus den Analysendaten berechneten Familienwerte entsprechen einer saureren Andesitgruppe, obgleich die Kieselsäure etwas weniger ist. Ein Teil des bei der Bildung des Anorthitmoleküls verbrauchten Kalkoxyds ist ganz gewiß ein Bestandteil des femischen Silikatminerals oder seines Umwandlungsproduktes, was dadurch bewiesen wird, daß bei der Bildung des Normdiopsids der Kalkoxyd nur kaum für die Hälfte des MgO genügt. Die Umwandlung erklärt weiter auch den Normquarz in diesem quarzfreien und auch an Kieselsäure ar-

men Gestein. Bei NIGGLI gehört es in das quarzdioritische Magma, also es entspricht ebenfalls dem Andesit und im amerikanischen System fällt es in den Andos Subrang.

Am Anfang der Serie sind in die Reibungsbrekzien dicke Quarzgänge eingedrungen. In diesen befindet sich außer dem herrschenden Quarz auch ein wenig Calcit. Neben den Quarzgängen, aber besonders bei den in sie gelangten Tuffeinschlüssen hat sich reichlich Epidot gebildet. Die Quarzkörner der Gänge sind sehr stark kataklastisch, aber auch der Calcit ist so. Häufig ist auch der Pennin; besonders an den Rändern der Gänge erscheint er in sehr gut automorphen Kriställchen. Die dickeren Gänge sind in der Schieferungsrichtung geordnet, die dünneren durchbrechen die Reibungsbrekzien und lassen aus sich noch dünnere Längs- und Kreuzäste.

*

Nach den Plagiophyrituffen folgen dunkelviolettblaue Oligoklasporphyrite (5. Serie), die neben dem Wege in einer Dicke von 19 Schritten beträchtliche Felsen bilden. Am Anfänge sind sie schieferig, ihr Fallen beträgt 58° gegen NNO = 35° , nach einigen Schritten bilden sie bereits dicke Bänke, aber die Schieferung kann man an ihnen überall beobachten. Am Ende der Serie ist ein 5 Schritte breiter bröckeliger Zwischenraum (Bruchlinie), wo alle die großen Bruchstücke Oligoklasporphyrite sind.

Die näher untersuchten Gesteine der Serie sind im großen ganzen so zusammengesetzt, wie die vorherrschenden Typen der früher besprochenen dritten Gesteinsserie, deshalb erwähne ich nur soviel von den detaillierten Untersuchungen, daß in ihrer Grundmasse keine primären kristallinen Elemente vorhanden sind, aber sie sind nachträglich ganz umkristallisiert und aus ihnen ist nachträglich ziemlich viel Ferrit ausgeschieden. Der verhältnismäßig wenige Feldspateinsprengling ist Oligoklas (Ab_{78} — Ab_{72}). Der größtenteils zersetzte porphyrische Magnetit ist sogar verhältnismäßig wenig, so auch der Chlorit-haufen, den man Pseudomorphosen irgendeines femischen Silikatminerals nennen kann, während sich der Apatit an manchen Stellen sehr vermehrte und seine Kriställchen sogar die Größe von 0.7 mm erreichen. Die Grundmasse ist minder se-

rizitisch, als die Feldspateinsprenglinge. Einzelne enthalten kleine Quarzmandeln.

Im analysierten Oligoklasporphyr (vom 5. Schritt der Serie) beträgt die Grundmasse 82%, der Plagioklaseinsprengling 15%, die chloritische Pseudomorphose 1%, das porphyrische Eisenerz und sonstige Mineralien 2%. Sein spezifisches Gewicht beträgt 2.703.

Originalanalyse :	OSANN's Werte :		NIGGLI's Werte :	Amerikanische Werte :
SiO ₂ . . 61.70	s . . . 70.44	S . . 23	si . 235	qu . . 10.79
TiO ₂ . . 1.17	A . . . 8.06	Al . 4	qz + 25	or . . 16.00
Al ₂ O ₃ . 17.85	C . . . 3.76	F . . 3	al . 40	ab . . 48.52
Fe ₂ O ₃ . 2.86	F . . . 5.61		fm . 18.5	an . . 13.82
FeO . . 0.82	a . . . 14	Al . 15	c . 14	di . . 3.07
MnO . . 0.09	c . . . 6.5	C . . 5	alk 27.5	ilm . . 1.92
MgO . . 1.23	f . . . 9.6	Alk . 10	k . . 22	hm . . 2.87
CaO . . 3.40	n . . . 7.7		mg . 38	ap . . 1.11
Na ₂ O . . 5.74	Reihe . α	NK . 7.7	Schn 5	ti . . 0.27
K ₂ O . . 2.52	A ₆ C ₂ F . 61.49	MC . 3.3		1.5.2.4.
P ₂ O ₅ . . 0.50	k . . . 1.30		ck . . .46	
+ H ₂ O . . 1.32			cn . . .60	
- H ₂ O . . 0.22	BECKE's	ξ η ζ ϑ ₀₁₁		
99.42	Werte : 67 54 41 9.2			

Im Gesteine ist kein Porphy Quarz vorhanden; der Normquarz bezieht sich also auf den Felsit der Grundmasse und auf das Umänderungsprodukt. Im Systeme OSANNs stimmt es mit Andesiten und Daciten überein, bei NIGGLI gehört es aber in das plagioklasgranitische Magma, wo es am besten mit einem Quarzmonzonit übereinstimmt, mit der Bemerkung, daß der *si* Wert nicht nur viel kleiner ist, als der Mittelwert des plagioklasgranitischen Magmas, sondern er ist auch bedeutend kleiner, als der des hierher gehörenden, die mindeste Kieselsäure-Menge enthaltenden Endfazies, des Prestener Oligoklasits.

*

Die Glieder der folgenden 6. Gesteinsserie sind etwas basischere **Plagiophyrituffe**, die südlich vom erwähnten Zwischenraum (Bruchlinie) zuerst nur in großen Bruchstücken, in freien Platten, Tafeln, bald anstehend an der Nordseite der hier beginnenden mächtigen turmförmigen Felsenmasse vorkommen. Ihre ganze Dicke beträgt 3 Schritte. Ihr Fallen beträgt 54° gegen NNO=21°.

In diese dünne Schichtenserie gehören Gesteine von ziemlich verschiedenem Erscheinen. Am Anfange befindet sich in den Bruchstücken und an einer kleinen Stelle auch anstehend dunkelgrauer und auch graulichschwarzer ganz dichter dünnstieferiger Tuff. Nach einigen dm folgen ebenfalls dichte aber dunkelgrüne Tuffe, in welchen nußgroße, manchmal größere rundliche Porphyritlapillis vorkommen, während der größte Teil lichter graulichgrüner Tuff ist, in dem lichte graulichgrüne Porphyritagglomerate sichtbar sind.

Die schwärzlichgrauen Gesteine sind vorherrschend Aschentuffe, in welche Mineralienkörner und kleine, durchschnittlich 0.4 mmige Agglomerate eingebettet sind. Die Mineralienkörner sind beinahe ausschließlich Feldspate und zwar sind die bestimmbar *Oligoklasandesin*- und *Andesin*-arten; außerdem sind noch viel *Eisenerzkörnchen* vorhanden. Die Agglomerate sind sehr stark zersetzt; die bestimmbar sind *Porphyritschlackenstücke*, die manchmal bimssteinartig sind. Die tuffige *Bindesubstanz* ist stark glimmerig, ebenso auch der eingebettete Feldspat. In beiden ist auch Calcit vorhanden. Erwähnenswert sind noch kleinere tonige Kalksteineinschlüsse.

Die Bindesubstanz des dunkelgrünen großkörnigen agglomeratischen Tuffs der mittleren Schichten ist ebenfalls Aschentuff, mit vielen aber sehr kleinen (0.1—0.3 mm) Feldspatbruchstücken. Die *Aschensubstanz* ist beinahe gänzlich umgewandelt, es ist aus ihr *Serizit*, *Feldspat*, *Chlorit*, *Epidot*, *Calcit*, und *Eisenerz* ausgeschieden, hier und da auch Kaolinit. Die Feldspatkörner sind größtenteils Bruchstücke und sind bedeutend frischer als die Bindesubstanz; die bestimmbar sind *Labradorandesin* und *Labrador* (Ab_{55} — Ab_{46}) Arten. Es sind aber auch sehr stark zersetzte Feldspate vorhanden, deren zurückgebliebene sehr kleine Reste auf viel saureren Plagioklas (Oligoklas?) folgern lassen, ihre Bestimmung konnte aber infolge der teilweisen Verwaschung der Zwillingsstreifen und Spaltungslinien eine nur annähernde sein. Die größeren *Magnetitkörner* sind genügend frisch, neben einzelnen kommen auch titanitische Ausscheidungen vor. Auf das femische Silikatmineral (*Pyroxen*) weisen ziemlich viele und manchmal

gut gestaltete Pseudomorphosen hin, deren Ausfüllungsmineral Chlorit und Calcit ist.

Die eingeschlossenen großen Gesteinseinschlüsse bestehen aus einem ebensolchen basischeren Gesteine: aus *Labradorporphyrit*, welcher neben dem Labrador viele Pyroxen-Pseudomorphosen enthält. Es ist eigentümlich, daß diese Gesteinsstücke stellenweise stärker umgewandelt sind, als der sie einschließende Tuff.

Der größte Teil des anstehenden Tufts ist wieder ein saurerer Typus und zwar Andesin oligoklasporphyrituff, welcher nicht viele auf femisches Silikat zeugende Zersetzungsprodukte enthält. Die nicht sehr herrschende *Bindesubstanz* ist glimmerig, feldspatisch und eisenerzisch umkristallisiert, aber nur teilweise, weil ein beträchtlicher Teil davon isotrop verblieb. Die isotropen Teile zeigen sich als Flecken zwischen den in der Schieferungsrichtung größtenteils parallel orientierten serizitisch-feldspatischen Produkten. Häufig sind auch die limonitisch-titanitisch-tonigen Flecken. Im isotropen Teile kann man außer der reichlich ferritischen Granulation keine andere Struktur wahrnehmen. Einzelne unter den in die Bindesubstanz eingebetteten *Plagioklaskristallen* ($Ab_{71}-Ab_{66}$) und Bruchstücken sind nicht stark zersetzt, andere hingegen sind gänzlich umgewandelt: sie wurden zu Serizit-Quarzhäufen. Viel Feldspat wird von Chlorit- und Calcitadern durchzogen. Der größere *Magnetit* und *Titanomagnetit* ist zu Limonit, Titanit und Titanomorphit geworden. Außer den den Feldspat durchziehenden Adern findet sich der *Chlorit* auch in kleineren-grösseren calcitischen Häufen. Die eingeschlossenen, unregelmäßig gestalteten kleinen Agglomerate sind stark zersetzte *Schlackenstücke*. Die Absonderungsflächen werden von Chlorit überzogen.

Im analysierten Exemplare dieses herrschenden Plagiophyritufftypus (vom 2.5 Schritt der Serie) beträgt die Bindesubstanz 60%, der Plagioklaseinsprengling und dessen größere Bruchstücke 33%, größere calcitische Chlorithäufen 4%, größere Eisenerzkörner und sonstige Mineralien (Apatit, Zirkon, Titanit u. s. w.) 3%. Sein spezifisches Gewicht beträgt: 2.701.

Originalanalyse :	OSANN'S Werte :				NIGGLI'S Werte :	Amerikanische Werte :
SiO ₂ . . 56·80	s . . . 66·76	S . . 21·5	si . 194	qu . . 11·58		
TiO ₂ . . 2·49	A . . 6·06	Al . . 3·5	qz + z2	or . . 12·29		
Al ₂ O ₃ . 17·76	C . . . 4·99	F . . 5	al . 36	ab . . 34·90		
Fe ₂ O ₃ . 2·01	F . . . 10·24		fm . 31	an . . 19·52		
FeO . . 4·65	a . . . 8·5	Al . 15·5	c . 15	hy . . 8·81		
MnO . . 0·10	c . . . 7	C . . 6·5	alk 18	mt . . 2·92		
MgO . . 2·35	f . . . 14·5	Alk . 8	k . 24	ilm . . 4·73		
CaO . . 4·89	n . . . 7·5		mg 39	ap . . 0·30		
Na ₂ O . . 4·13	Reihe . α/β	NK . 7·5	Schn . 4	ca . . 1·41		
K ₂ O . . 2·08	A ₆ C ₂ F . 56·58	MC . 4·4	co ₂ . 2·9	ll . 4/5 . 3·4 .		
P ₂ O ₅ . . 0·13	k . . . 1·17					
CO ₂ . . 0·62			ck . . 49			
H ₂ O . . 1·78	BECKE'S ξ η ζ ϑ_{011}		cn . . 56			
H ₂ O . . 0·15	Werte: 54 51 33 9·2					
99·94						

Auf den ersten Blick fällt der Wert des *qu* und des *qz* auf, was wir mit der Wegführung der Alkalien erklären können. Der Tonerde-Überschuß ist nicht groß (= 0·84%), weil ich den ganzen Kalkoxyd zur Bindung benützte, welcher aber bestimmt teilweise zum femischen Silikatminerale gehörte. Auf Grund der Familienwerte gehört er zur saueren Andesitgruppe, auch auf Grund seiner Typenwerte fällt er mit den Andesiten zusammen. Im amerikanischen Systeme steht er nahe zum Andos Subrang; bei NIGGLI fällt er zwischen das quarzdioritische und opdalitische Magma, von welchem letzterem er das *k* und das *alk* : *si* Verhältnis betreffend aber stark abweicht.

*

Nach der Serie dieser Tuffe mannigfaltigen Materials erscheinen als letzte (7-te) Serie der Plagiophyritzone zuerst ein wenig schlackige, dann sehr gut massige **Oligoklasporphyrite**. Aus solchen Gesteinen besteht die erste Hälfte der plötzlich emporstarrenden Felsenmasse in einer Dicke von 15 Schritten. Die Schieferung ist nur beim 8-ten Schritt gut sichtbar, wo ich ein Fallen 56° gegen NNO=10° gemessen habe. Hier sind sie am stärksten zusammengepreßt. Am Ende übergeht er in dunkelgrauen und graulichschwarzen Plagiophyrit.

Es sind im allgemeinen gut porphyrische, violettbraune, dunkelbraune etc. Gesteine; die Größe ihrer grünlichgrauen oder graulichweißen Feldspate erhebt sich bis zu 7 mm, durch-

schnittlich aber beträgt sie nur 3 mm; in den graulichschwarzen Gesteinen sind sie noch kleiner und hier glänzen sie auch lebhaft. In den Anfangsgesteinen der Serie befinden sich kleinere und größere, manchmal auch mehr cm-ige Quarzmandeln.

Auf Grund des mikroskopischen Bildes besteht zwischen der *Grundmasse* der braunen und der graulichschwarzen Plagiophyre kein großer Unterschied, nur soviel, daß in den ersteren etwas mehr, in den letzteren etwas weniger Glasbasis vorhanden ist. Das Glas selbst ist meistens farblos. Der größte Teil der kristallinen Elemente ist außer dem Eisenerz Feldspatmikrolith und flaumige Feldspatkörner, gering ist die Menge des Serizites und des Quarzes. Die primären Feldspatmikrolithe sind längliche Leisten, aber sie sind sehr primitiv und meist kristallskelettartig. Auf Grund ihrer bestimmbaren optischen und qualitativ chemischen Eigenschaften sind sie saure Plagioklase (um den Albitoligoklas). Das Eisenerz erscheint in länglichen, aber zerrissenen Fäden mit ausgefranzten Rändern, in Stäbchen, welche sich bei genauerer Untersuchung als eine Reihe aneinander anpassende winzige Körnchen erwiesen. Unter den Körnern befinden sich auch sehr gute Oktaëder. Die Stäbchen sind nicht immer starr, sie biegen und neigen sich manchmal, ihre Größe erreicht auch 0.1 mm, aber durchschnittlich sind sie nur 20—30 μ groß. Aus ihrer Zersetzung ist Hämatit, Limonit und Titanit entstanden. Die Stäbchen bilden manchmal in der Grundmasse ein wahrhaftes Netz.

Diese Gesteine mit Eisenerzstäbchen sind fluidal und besonders am Anfang der Serie mandelsteinig. An der Nordseite der Reihe können wir sehr gute Lavatypen finden.

Die *Grundmasse* der gegen die Mitte der Reihe folgenden braunen Gesteine ist ebenfalls reich an Eisenerz, nur bildet dies isometrische Körner; hier kommt die Stäbchenform nur sehr spärlich vor. Die fluidale Struktur ist sehr verwaschen und Mandelstein ist keiner vorhanden. Die sehr geringe Menge der ursprünglichen Glasbasis ist felsitisch und serizitisch umgeändert. In der *Grundmasse* der die Serie beendenden schwärzlichgrauen Gesteine spielen die primären Mikrolithe die Hauptrolle, deren Gestalt aber kaum etwas regelmäßiger ist, als in

den vorherigen Gesteinen. Auch ihre Art scheint dieselbe zu sein. Das Maß der Umänderung der Grundmasse ist aber viel geringer.

Die Art der Plagioklaseinsprenglinge betreffend, besteht auch zwischen den einzelnen Stellen ein geringer Unterschied. In den vom Anfange der Serie und den von einer dicken Bank des mittleren Teiles stammenden Gesteinen herrscht der *Albit-oligoklas* und *Oligoklas* (Ab_{85} — Ab_{80}) vor, am Ende in den schwärzlichgrauen Gesteinen der *Oligoklas* (Ab_{81} — Ab_{70}), während im größten Teil der mittleren Bänke der basische *Oligoklas*. (Ab_{70} — Ab_{62}). Ihre Gestalt und Größe ist sogar in ein und demselben Gestein veränderlich. Ihre Gestalt ist die schlechteste in den fluidalen Gesteinen, weil hier außer der magmatischen Korrosion und der Pressung auch auf die Protoklasis sichere Spuren sind. So z. B. sind einzelne, auf die Strömungsrichtung senkrecht oder schief stehende Kristalle, welche entzwei gebrochen sind und zwischen beiden Teilen verfolgt die dunkle Grundmasse weiter die Richtung des Fließens. Die Größe sinkt an manchen Stellen (am Ende der Serie) bis zum Maße der Mikrolithe.

Die Gestalt des Plagioklases ist gewöhnlich eine ziemlich breite Lamelle aber in gewissen Schnitten eine dünne lange Leiste. Auf Grund der orientierten Schnitte kann man in mehreren Fällen feststellen, daß sie nach der *c* Kristallachse ein bißchen gedehnte und nach (OIO) tafelige Kristalle sind. Oft enthalten sie Grundmasseneinschlüsse. In den schwärzlichgrauen Gesteinen kommen auch sehr lange prismatische Kristalle vor, welche in einzelnen Gesteinen vorherrschen und hier und da eine divergent strahlige Struktur hervorbringen. In den fluidalen Gesteinen sind mechanische Feldspathaufen zu finden, die aus infolge der Strömung zusammengehäuften Kristallen, bzw. Bruchstücken bestehen.

Die Zersetzung des Feldspates ist nur stellenweise großgradiger, meist ist aus ihm nur ein wenig Serizit ausgeschieden.

Porphyrischer *Quarz* kommt in geringer Menge nur in Gesteinen vom Anfang der Serie vor. Er bildet ziemlich gute

Kristalle, welche die charakteristischen Eigenschaften des Porphy Quarzes zeigen; ihre Größe ist durchschnittlich 1·5 mm.

Nach dem sehr spärlichen *femischen Silikatmineral* sind manchmal gut erhaltene, gedrunzen primatische Pseudomorphosen verblieben, deren Ausfüllungsmaterial Pennin, Limonit, Hämatit, Calcit, Epidot, Titanit, Serizit und sehr selten Quarz ist. Der Form nach beurteilt, ist es vielleicht *Pyroxén* gewesen. Das Gestein enthält auch unregelmäßige Chlorithäufchen, ja es ist auch in der Grundmasse verteilter, ferner längs einiger Streifen angesamelter, endlich in die Risse, in die Spaltungen der Feldspate eingedrungener Chlorit vorhanden. Aber selbst die gesammte Chloritmenge ist gering. Auch porphyrischer *Magnetit* ist nicht viel vorhanden. Seine automorphen Kristalle haben sich nur stellenweise ganz zu Limonit zersetzt, manchmal auch zu Hämatit, hie und da mit titanitischer Ausscheidung. In den übrigen Gesteinen sind sie immer genügend frisch. Erwähnenswert sind noch der *Zirkon*, *Apatit* und *Rutil*, alle drei hauptsächlich in den chloritischen Pseudomorphosen, seltener im Feldspat oder auch frei in der Grundmasse. Die Rolle des *Calcits* ist sehr veränderlich. In vielen Gesteinen kommt er gar nicht vor, in anderen enthalten die chloritischen Pseudomorphosen immer eine geringe Menge, wieder in anderen, in der zweiten Hälfte der Serie ist eingesickerter Calcit reichlich vorhanden.

Die Mandeln werden von *Quarz*, *Chalcedon*, untergeordnet von *Calcit* und *Chlorit* ausgefüllt, zu welchen sich manchmal auch *Serizit* gesellt. Die am Anbeginne der Serie erwähnten mandelsteinigen Gesteine besitzen sehr entwickelte, typische und manchmal aus vielen Schichten bestehende Mandeln, während sie in den übrigen kaum vorhanden sind; hauptsächlich nur in dem schwärzlichgrauen Plagiophyre kann man kleinere ausgefüllte Hohlräume finden.

In dem fluidalen, aber nicht mehr mandelsteinigen analysierten Plagiophyrit der ersten Hälfte der Serie (vom 2. Schritt der Serie) beträgt die Grundmasse 75%, der Plagioklaseinsprengling 20%, Porphy Quarz 1%, chloritische Pseudomorphose 2%; porph. Magnetit und sonstige Mineralien 2%. Sein spez. Gewicht beträgt 2·685.

Urspr. Analyse :	OSANN's Werte :		NIGGLI's Werte :		Amerikanische Werte :
SiO ₃ . . 62.41	s . . . 69.23	S . . 23	si . 223	qu . . 7.68	
TiO ₃ . . 0.86	A . . . 8.58	Al . 3.5	qz + 11	or . . 6.39	
Al ₂ O ₃ . 17.09	C . . . 2.45	F . . 3.5	al . 36	ab . . 62.20	
Fe ₂ O ₃ . 3.16	F . . . 8.62		fm . 22	an . . 10.37	
FeO . . 2.43	a . . . 13	Al . 14	c . . 14	hy . . 1.32	
MnO . . 0.17	c . . . 4	C . . 5.5	alk . 28	di . . 4.90	
MgO . . 1.07	f . . . 13	Alk . 10.5	k . . 10	mt . . 4.97	
CaO . . 3.69	n . . . 9.1		mg . 26	ilm . . 1.63	
Na ₂ O . . 7.36	Reihe . a	NK . 9.1	Schn 4	ap . . 0.44	
K ₂ O . . 1.08	A ₆ C ₃ F . 65.00	MC . 2.8		I (II) . 5.2.5.	
P ₂ O ₅ . . 0.18	k . . . 1.06		ck . . 22		
+ H ₂ O . . 0.71			cn . . 23		
- H ₂ O . . 0.14	BECKE's	ξ η ζ ϑ ₀₁₁			
100.35	Werte : 64 50 42 8.5				

Auf Grund der Daten paßt er zwischen die Oligoklasporphyrite des Bükkgebirges ganz gut hinein. Nach den Parametern OSANNs stimmt er auch mit dem Dacit des Ortiz Mts ziemlich gut überein, den NK Wert natürlich ausgenommen. Im amerikanischen System gelangt er in jenen Subrang, in welchen WASHINGTON den Oligoklasporphyrin von Koppánd (Torockóer Bergzug) reihte.¹⁴

In einem analysierten Exemplare des den größten Teil der Serie bildenden Plagiophyrites (vom 6. Schritt der Serie) beträgt die Grundmasse 68%, der Plagioklaseinsprengling 29%, die chloritische Pseudomorphose 2%, der porphyrische Magnetit und sonstige Mineralien 1%. Sein spez. Gewicht beträgt: 2.720.

Urspr. Analyse :	OSANN's Werte :		NIGGLI's Werte :		Amerikanische Werte :
SiO ₃ . . 58.80	s . . . 66.40	S . . 21.5	si . 195	qu . . 5.90	
TiO ₃ . . 1.04	A . . . 7.42	Al . 4	qz + 7	or . . 7.40	
Al ₂ O ₃ . 19.84	C . . . 5.59	F . . 4.5	al . 38.5	ab . . 51.13	
Fe ₂ O ₃ . 2.63	F . . . 7.55		fm . 21	an . . 23.24	
FeO . . 2.25	a . . . 11	Al . 14.5	c . . 18.5	hy . . 0.42	
MnO . . Spur	c . . . 8	C . 7	alk 22	di . . 4.65	
MgO . . 1.61	f . . . 11	Alk . 8.5	k . . 11	mt . . 3.81	
CaO . . 5.17	n . . . 8.8		mg . 38	ilm . . 1.98	
Na ₂ O . . 5.05	Reihe . a	NK . 8.8	Schn 5	ap . . 0.17	
K ₂ O . . 1.25	A ₆ C ₃ F . 63.25	MC . 3.0		I . 5.3.(2) . 5.	
P ₂ O ₅ . . 0.07	k . . . 1.05		ck . . 43		
+ H ₂ O . . 1.03			cn . . 46		
- H ₂ O . . 0.09	BECKE's	ξ η ζ ϑ ₀₁₁			
99.83	Werte : 60 56 40 11.3				

¹⁴ H. St. WASHINGTON: Chemical analyses of igneous rocks. pag. 301. Washington 1917.

Auch dieser paßt gut in die Familie der Oligoklasporphyrite und im NIGGLISchen Systeme ist er mit einem Ortiz Mtischen Gestein des essexitdioritschen Magmas ebenfalls sehr nahe verwandt. Auf Grund der Parameter nach OSANN stimmt er beinahe vollkommen mit dem Gladkajt aus dem Ural überein und im amerikanischen Systeme gelangt er in die Nähe des vorigen Oligoklasporphyrits.

Im die Serie beschließenden schwärzlichgrauen analysierten Plagiophyrite (vom 14. Schritt der Serie) beträgt die Grundmasse 71%, der Plagioklaseinsprengling 25%, die chloritische Pseudomorphose 1.5%, der porphyrische Magnetit und sonstige Mineralien 2.5%. Sein spez. Gewicht beträgt: 2.708.

Urspr. Analyse :	OSANN's Werte :				NIGGLI's Werte :	Amerikanische Werte :
SiO ₂ . . 57.20	s . . . 66.83	S . . 22	si . 198	qu . . 5.41		
TiO ₂ . . 1.46	A . . . 8.01	Al . . 4	qz . . ±	or . . 12.94		
Al ₂ O ₃ . 18.20	C . . . 4.24	F . . 4	al . . 37	ab . . 48.94		
Fe ₂ O ₃ . 3.09	F . . . 8.53		fm . . 24	an . . 17.15		
FeO . . 3.48	a . . . 11.5	Al . 14.5	c . . 14.5	hy . . 4.54		
MnO . . 0.08	c . . . 6	C . . 6	alk . 24.5	mt . . 4.48		
MgO . . 1.12	f . . . 12.5	Alk . 9.5	k . . 19	ilm . . 2.77		
CaO . . 4.93	n . . . 8.0		mg . . 24	ap . . 0.44		
Na ₂ O . . 5.79	Reihe . α	NK . 8.0	Schn 5	ca . . 1.80		
K ₂ O . . 2.19	A ₆ C ₃ F . 65.07	MC . 2.8	co ₂ . 3.7	1.5.2.4.		
P ₂ O ₅ . . 0.28	k . . . 1.02					
CO ₂ . . 0.79			ck . . 34			
+ H ₂ O . . 1.13	BECKE's ξ η ζ ϑ ₀₁₁		cn . . 39			
- H ₂ O . . 0.10	Werte: 61 51 48 9.2					
99.84						

Trotz der großen äußerlichen Abweichung ist der chemische Aufbau dieses Gesteins dem herrschenden Gesteinstyp der Serie sehr ähnlich. Nach den Werten OSANNs und NIGGLIS zeigt er zwar mit oligoklasitischen Gesteinen eine Verwandtschaft, aber seine Parameter stimmen mit einem Andesit von Hawaii am besten überein und die NIGGLISchen Verhältniszahlen stimmen auch mit dem Mittelwerte des Plagioklasgranitischen Magmas genügend gut überein.

III. Zone.

Sie besteht aus etwas basischeren Gesteinen, die größtenteils Pyroxenporphyrite sind, oder zu diesen am nächsten stehen. Ihre Breite beträgt 67 Schritte und man kann darin auf

Grund der immerwährend abwechselnden massigen Gesteine und Tuffschichten 8 Gesteinsserien unterscheiden. Nahe zum mittleren Teil der Zone ist eine dünne Serie von Plagiophyrituff und eine dickere Serie von Amphibolplagiophyrit eingekeilt, welche letzterer sich äußerlich von den übrigen Teilen der Zone nicht sehr auffallend unterscheidet.

Die Glieder der ersten Gesteinsserie sind **Pyroxenporphyrite**; aus diesen besteht die große Felsenwand in einer Breite von 8 Schritten. Er ist stark zusammengepreßt und seine Schieferungsrichtung wie auch sein Fallen ist ganz dasselbe, wie bei der vorigen Gesteinsserie.

Seine Gesteine sind graulichgrün, mit nicht scharf abgegrenzten graulichen und grünlichweissen, sich bis 4 mm erhebenden Feldspaten und bedeutend kleineren dunkelgrünen oder schwarzen Kriställchen.

Sie sind gut porphyrisch, häufig mandelsteinig, manchmal fluidal. Ihre ursprünglich glasige *Grundmasse* hat sich auch nachträglich nur teilweise umkristallisiert. Das die Strömungsrichtung gut zeigende schlierige Glas wird hier und da von einem mit Limonit gefärbten grauen Tonhäutchen bedeckt und fleckenweise serizitisiert. In diesen reineren Flecken kommen neben dem Serizit auch winzige Eisenerzkörner, Feldspat und Quarzflaumen vor. In anderen Gesteinen ist die Umänderung hauptsächlich feldspatisch und in diesen ist Calcit auch immer vorhanden, neben dem hier auch immer in großer Menge vorkommenden Serizit. In diesen ist die Eisenerzmenge gering.

Der porphyrische saure *Labradorit* (Ab_{52} — Ab_{56}) ist in einzelnen Gesteinen beinahe gänzlich serizitisiert, andere umstrickt der Serizit nur bandförmig in unregelmäßigen Richtungen, während die verbliebenen Feldspatteile frisch und wasserklar sind. Die Form des Feldspates ist immer eine breite Tafel nach (010), mit polysynthetischer Albitzwillingsbildung. Die dynamische Wirkung ist überall sehr stark. Die von einander zerpreßten Teile werden von Serizit zusammengekittet. In den vollständig umgewandelten Kristallen befinden sich neben dem Serizit auch Albit, Quarz und an manchen Stellen auch Calcitkörnchen; in einzelnen Gesteinen ist der Feldspat teilweise oder ganz saussuritisiert.

Der aus dem *femischen Silikatmineral* stammende Chlo-

rit erscheint häufig in sehr gut geformten Pseudomorphosen, welche immer *Pyroxen*formen sind. Er besteht teilweise aus gedrungenen, teilweise aus länglichen Kristallen, deren Ausfüllungsmineral Pennin, Ripidolith, an manchen Stellen Klinoclhor, dann Calcit, Titanit und Epidot ist. Das Eisenerz ist minimal und ist auch nicht in jeder Pseudomorphose zugegen. So ist auch die Zusammensetzung der ganz unregelmäßigen Chlorithaufen. Porphyrischer *Magnetit* ist ziemlich viel vorhanden; seine Form ist gut, obzwar seine manchmal zerpreßten Kristalle größtenteils limonitisiert sind. Die titanitische Ausscheidung ist sporadisch. Einzelne Gesteine enthalten viel *Apatit*, welcher hauptsächlich in der Grundmasse vorkommt, aber auch als Einschluß häufig ist.

In den Mandelsteinen der nördlichen Seite sind die *Blasenräume* lang gedehnte Formen, welche hauptsächlich Chlorit, Serizit, Calcit, selten Quarz ausfüllt; manchmal erscheint aber in den Mandeln Epidot, selten auch Prehnit.

*

Die zweite Gesteinsserie wird von **Pyroxenporphyrittuffen** gebildet, die immer dünnstieferig sind und deren Fallen 51° gegen $\text{NNO}=21^{\circ}$ beträgt. Sie bilden im ganzen nur in einer Dicke von 2 Schritten die sich vor dem ersten Wohnhaus erhebende große Felsenmasse, weil diese hier am Grunde endet und man kann ihnen nur auf der Berglehne weiter folgen, wo die große Schieferungsfläche der Felsenmasse vor dem ersten Wohnhaus aufwärts führt.¹⁵ Oben auf der Berglehne kommen in kleineren Felsen ähnliche Gesteine vor. Unten, hinter dem ersten Wohnhaus befinden sich zwei große Felsenstücke, welche nachweisbar von der abschüssigen Berglehne in einer ein wenig nach N neigenden W-lichen Richtung abgerutscht sind. Die Breite des ersten Stückes beträgt 3, die des zweiten 7 Schritte. Ihre Lage ist im großen ganzen so, wie an ihrer unsprünglichen Stelle, nur sind sie ein wenig seitwärts

¹⁵ Auf dieser großen Schieferungsfläche habe ich zu unterst Spuren von massigem Porphyrit gefunden: dieser bedeckt stellenweise als eine dünne Rinde die Tuffwand; unten aber, wo sich diese Gesteinsserie auch nach der Felsenwand fortsetzt, habe ich diesen Porphyrit nicht mehr gefunden. So habe ich ihn bei der Beschreibung auch nicht in Betracht genommen.

geneigt. Die Nordseite des ersten Felsens besteht noch aus solchem Pyroxenporphyrituff. Auf Grund der an der Berglehne wahrnehmbaren Verhältnisse kann man die Dicke der ganzen Tuffserie auf 7 Schritte annehmen.

Am Anfange der Serie sind die Tuffe dunkelgrau, manchmal mit einer schwach grünlichen Schattierung; sie sind sehr dicht und besitzen keine megaskopischen Bestandteile. Am oberen Teile der großen Felsenplatte, dann oben auf der Berglehne bei der Fortsetzung der Serie, ferner beim Nordende des abgerutschten großen Felsens sind sie dunkelgrün gefärbt und sind manchmal dem Chloritschiefer ähnlich. In diesen grünen Gesteinen sehen wir ziemlich viel größere und kleinere, hier und da auf 5 mm zerdrückte weißliche Feldspate, und bedeutend kleinere chloritische Prismen. Einzelne Tuffe werden von so ziemlich parallelen dunkelgrünen Adern dicht durchzogen, welche die Schieferungsebene schief kreuzen.

Die Gesteine des Anfangs der Serie sind dichte Aschentuffe, der größere Teil der Serie ist ein Gemenge von Mineralien- und Aschentuff.

Die dunkelgrauen Aschentuffe sind sehr fein und sie bestehen aus umändernden glasigen Teilen und aus sehr feinem Mineralgebrösel; die etwas größeren Mineralbruchstücke erreichen nur selten eine Größe von 0.3 mm. Ihr größter Teil ist *Andesin* (Ab_{63} — Ab_{50}), dessen sämtliche Körner eckige Zerplatzungsstücke sind; es kommen unter ihnen auch viele frische vor. Die Umwandlung ist hauptsächlich glimmerig. Porphyrischer *Quarz* sind nur einige Körner vorhanden, die manchmal gut geformte, aber kataklastische Kristalle bilden. Sehr wenig *Chlorit* und calcitische-epidotische Chlorithaufen zeigen das *femische Silikatmineral* an. Limonitischer *Magnetit* ist viel zugegen und seine Körner erreichen die Größe des Feldspates. Aus der Umwandlung der *Bindesubstanz* bildete sich hauptsächlich Serizit, Feldspat und Chlorit, aber er enthält auch ein wenig Limonit, Titanit, Calcit und Epidot. Nur wenige Aschenteile verblieben amorph. Erwähnenswert sind noch kleine, stark gefärbte *Schlackenstücke*, welche meist abgerundet sind.

Die grünen Mineralientuffe bestehen aus in feine Asche eingebetteten Mineralienbruchstücken, deren Menge

manchmal die Menge der Bindesubstanz beinahe erreicht. Das Aschenmaterial ist so fein und so gleichmäßig, daß es der Grundmasse eines glasigen Massengesteins ähnlich ist und in Querschliffen ähnelt es infolge der feinen Schieferung der glasigen Grundmasse der fluidalen Gesteine. Die Umkristallisierung ist an manchen Stellen sehr schwach; man kann darin mit Serizitfasern vollgespickten Felsit, Ferrit und stark lichtbrechende winzige Körnchen unterscheiden. An solchen Stellen ist ihre Farbe grünlich, ohne daß man den Chlorit in ihnen sehen könnte. An anderen Stellen ist die Umänderung beinahe vollständig, hier findet man zwischen den überwiegend vorherrschenden und in einer Richtung gelagerten Serizitschuppen und Faserchen viele manchmal 30 μ -ische limonitische Titanitkörner. In jedem untersuchten solchen Tuffe kommt zu der Aschensubstanz viel winzigkörniges Mineraliengebrösel, welches ebenfalls als Bindesubstanz zu betrachten ist und welches infolge der hochgradigen Umänderung von den aus der Glasumkristallisierung stammenden Bindesubstanzteilchen hie und da nicht sicher unterscheidbar ist.

Der *basische Andesin* und der *Labradorit* (Ab_{50} — Ab_{50}) ist teilweise in Bruchstücken, teilweise in automorphen Kristallen zu finden. Am Ende der großen Felsenmasse in den chlorit-schieferartigen Gesteinen sind sie ziemlich frisch, trotzdem sie längs der Risse von Serizit, Calcit und Chloritadern durchzogen werden. Sie bestehen aus breiten Albitzwillingslamellen. Weiter südlich an der Berglehne und in den hinuntergerutschten Stücken sind sie sehr stark umgewandelt und manchmal sogar saussuritisiert neben den erwähnten, hier viel hochgradigeren Umwandlungsweisen. Der aus dem *femischen Silikat-mineral* stammende Chlorit kommt meist in unregelmäßigen Haufen, manchmal aber in gut *Pyroxen*-förmigen Pseudomorphosen vor. Zum Chlorit gesellt sich immer mehr-weniger Calcit. Die Menge des porphyrischen *Eisenerzes* ist sehr verschieden; an manchen Stellen ist wenig vorhanden und auch das ist gänzlich zersetzt, anderorts wieder ist sehr viel, wie auf der Berglehne, wo aus ihm viel Titanit ausgeschieden ist. Ein stark umgewandeltes Gestein wird von größeren Titanithaufen sozusagen bedeckt. Es kommen aber auch ganz reine, xenomorphe *Titanitkörner* vor, welche manchmal 0.4 mmig sind;

am häufigsten aber erscheinen sie mit dem Limonit zusammen, in aus kleinen Körnchen bestehenden Aggregaten. Die Farbe des Titanits ist an manchen Stellen braun und zeigt auch eine kleine Farbenänderung: n_g ist braun, n_m bräunlichgelb, n_p sehr blaßbraun. In diesen Tuffen ist noch eine minimale Menge *Apatit* als Einschluß der Feldspate, außerdem in den zersetzten Pyroxenen auch *Zirkon* vorhanden.

In dem vom 5. Schritte der Serie stammenden analysierten dunkelgrünen Pyroxenporphyrittuff beträgt die aus feinem Mineraliengebrösel und umgeänderter Asche bestehende Kittsubstanz 61%, der Feldspateinsprengling und seine Bruchstücke 27%, Pyroxenpseud. 7%, porphyrisches Eisenerz und sonstige Mineralien 2·5%, separat stehende Calcitadern und Haufen 2·5%. Ein Teil des Calcits ist im Feldspate, diesen nahm ich zur Menge des Feldspates. Ihn separat ausrechnen ist unmöglich. Sein spezifisches Gewicht beträgt: 2·765.

Orig. Analyse :	OSANN's Werte		NIGGLI's Werte :		Amerikanische Werte :
SiO ₂ . . 55·45	s . . . 66·94	S . 21	si . 198	qu . . 16·52	
TiO ₂ . . 1·26	A . . . 4·36	Al . 3·5	qz + 46	or . . 7·72	
Al ₂ O ₃ . 15·28	C . . . 6·31	F . 5·5	al . 32·5	ab . . 24·79	
Fe ₂ O ₃ . 4·81	F . . . 11·72		fm . 27·5	an . . 24·62	
FeO . . 0·71	a . . . 6	Al . 13·5	c . 27	hy . . 2·55	
MnO . . 0·08	c . . . 8·5	C . 11	alk 13	di . . 7·00	
MgO . . 2·28	f . . . 15·5	Alk . 5·5	k . 22	hm . . 4·82	
CaO . . 9·46	n . . . 7·7		mg . 44	tn . . 2·92	
Na ₂ O . . 2·93	Reihe . α	NK . 7·7	co ₂ 9·5	ca . . 4·39	
K ₂ O . . 1·31	A ₆ C ₂ F . 50·50	MC . 3·1	Schn 5	II. 4. 3. 4.	
P ₂ O ₅ . . Spur	k . . . 1·32				
CO ₂ . . 1·93			ck . . 58		
+ H ₂ O . . 4·61	BECKE's ξ η ζ ϑ ₀₁₁		cn . . 65		
- H ₂ O . . 0·10	Werte: 45 59 40 13·7				
100·21					

Der größte Teil des nachgewiesenen Quarzes ist ein Umänderungsprodukt und zwar hauptsächlich in der Bindesubstanz. Ansonsten fällt er in den Systemen OSANNs mit Andesiten überein (Thumb, Sumatra, Pelée); unter den NIGGLischen Magmen paßt er ganz genau in das peléitische Magma. Die Analyse ist übrigens ein gutes Beispiel, wie die Umänderung die chemische Struktur verschieben kann.

Am Fuße und am Abhange des Berges folgen nach den Tuffen massige **Pyroxenporphyrite**: dritte Gesteinsserie. Die Zusammensetzung der 15 Schritte dicken Serie habe ich auf Grund des Aufbaues der zwei mächtigen abgerutschten Felsen und der an der Berglehne anstehenden aber keine fortwährende Serie bildenden Felsen festgestellt. Bei solchen Verhältnissen betrachte ich es noch als einen glücklichen Umstand, daß diese 15 Schritte dicke Gesteinsserie ihrer Substanz nach ziemlich gleichförmig ist. Ihrer Ausbildung nach zeigen sie aber ein ziemlich mannigfaltiges Bild.

Am Anfange der Serie findet man dünnstieferige gepreßte Brekzie, deren Kittsubstanz fluidale Lava ist, aber zwischen den Brekzien befinden sich auch Tuffstücke. Fortschreitend wird die Ausbildung gleichmäßiger, die Brekzien verschwinden bereits beim 4. Schritte, aber hier durchschneiden dicke, löcherige Quarzgänge die Gesteinsserie, welche in ihrem heutigen Zustande langgedehnten Linsen ähnlich sind. Das Gestein wird beim 6. Schritt mit einer ziemlich scharfen Grenzmandelsteinig; beim 10. Schritte folgt sozusagen unmerklich ein ganz normaler massiger Porphyrit. Aber nach kaum einem Schritte steht bereits glasiges, stellenweise perlitisches Gestein an und dies dauert circa 3 Schritte; darauf kommt bis zum Ende der Serie stellenweise schlackige Porphyritlava vor.

Diese große Mannigfaltigkeit in innerer Ausbildung ist äußerlich infolge der sekundären starken Umänderung nur stellenweise sichtbar. Der megaskopische Unterschied ist hauptsächlich in der Farbe. In den stellenweise violett schattierten dunkelgrünen, brekziösen Porphyriten am Anfange der Serie ist die Strömungsstruktur gut sichtbar, die brekziöse Textur aber nur auf den Verwitterungsflächen. Das normale fluidale Gestein ist heller grün. Beide sind stieferig. Die Mandelsteine sind dunkelgrau mit einer grünlichen Schattierung, nur wenig stieferig und die Pressung zeigt sich hauptsächlich nur in der Mikrokataklase. Die hyalinen, manchmal perlitischen, anderswo schlackigen Gesteine haben eine violettbraune Farbe; sie sind am Ende der Serie besonders stark zusammengepreßt und dünnstieferig. Der megaskopische porphyrische Bestandteil eines jeden ist Feldspat, welchen man in den grünen Gesteinen kaum sehen kann, der aber bei einzelnen braun-

gefärbten in der Form vor sehr vielen kleinen Körnern erscheint. Außerdem sind in einzelnen genügend viele, aber verwaschene chloritische Nester vorhanden.

Die Ausbildungsform der Grundmasse und ihr Umänderungsgrad verändert sich sozusagen von Schritt zu Schritt. Die *hyaline fluidale Grundmasse* des Anfangs der Serie ist an manchen Stellen nur ein wenig, an anderen Stellen gänzlich umgewandelt. Die isotrope Glasbasis ist ganz licht grünlich-grau, sie enthält aber reichlich winzige opake oder stark lichtbrechende Körnchen, die vielleicht infolge ihrer Winzigkeit keine Doppelbrechung zeigen. Im großen ganzen sind sie in der Strömungsrichtung geordnet. Diese charakteristischen winzigen Körnchen sind auch in den gänzlich umgeänderten Gesteinen nicht entwickelter, obzwar in diesen die Größe und die Menge der übrigen sekundären Produkte stark gewachsen ist. Der größte Teil der Umänderungsprodukte ist Serizit, dessen Schuppchen, Fädchen in der Schieferungsrichtung größtenteils gleichförmig geordnet, im Ganzen parallel orientiert sind und so auf großen Oberflächen auf einmal auslöschen und aufhellen. Es ist auch ein häufiger Fall, daß einzelne Fließstreifen, die auch der Farbe nach verschieden sind, verschiedenen umkristallisiert wurden; diese schlierige Auskristallisierung hat zur Folge, daß einzelne Lagen in ihrer Länge im großen ganzen unter gekreuzten Nikols gleichmäßig hell sind, während die sich unter ihnen befindlichen Strömungsstreifen, die weniger umkristallisierten Schlieren, in einer ebensolchen Orientation weniger Licht durchlassen. Ausser dem Serizit werden die Umkristallisierungsprodukte von einer abwechselnden Menge Eisenerz, sehr wenig Feldspat- und Quarz (?) Fläumen und Titanitkörnchen vertreten. Das Eisenerz vermehrt sich nämlich in einzelnen Lagen sehr, aber es bildet immer winzige Körnchen und Körnchenreihen. Häufig sammelt es sich in der Ziehungsrichtung der Einsprenglinge an, vor, neben und hinter diesen.

Es ist ebenfalls das Eisenerz, was die *brekziöse Struktur* auch noch in den stark umgeänderten Gesteinen gut wahrnehmbar macht. Die Brekzien, die ich in diesen Gesteinen untersuchte; bestehen aus einer identischen Substanz mit der einschliessenden Lava; nur enthalten sie mehr oder weniger

Eisenerz. Sie sind immer eckig; die fluidale Grundmasse weicht ihnen ebenso aus, wie den Einsprenglingen. Ich halte diese Brekzien für zerrissene, vielleicht etwas früher zur Erstarrung gelangte, aber wieder in die Lava gekommene Stücke dieser Gesteine. Dies ist also eine solche Erscheinung, welche bei den fluidalen Laven häufig vorkommt.

Der Kristallisationsgrad in der *Grundmasse der Mandelsteine* ist nach den einzelnen Stellen ebenfalls verschieden. Der größte Teil der kristallinen Elemente ist Feldspat; seine länglichen Leisten sind immer sehr klein, immer kristallkelettartig und entzweien sich oft an ihren Enden. Ihre beobachteten optischen Eigenschaften zeugen auf saureren Plagioklas. Es kommen aber auch reichlich aus sekundärer Umkristallisierung stammende Feldspatflaumen vor. Das teilweise stäbchenförmige, teilweise isometrische zahlreiche aber winzige Eisenerz ist immer limonitisch oder ganz zu Limonit zersetzt, an manchen Stellen bei geringer Titanit-Ausscheidung. Serizit ist verhältnismäßig wenig vorhanden. Erwähnenswert ist noch der wenige Calcit, hie und da minimaler Epidot, beide in sehr feinkörnigen Haufen. An manchen Stellen bemerkt man auch schwach ausgesprochene fluidale Anordnung. In der Grundmasse einzelner Mandelsteine ist sehr viel infiltrierter Calcit zugegen. Glasbasis ist auch nur in einzelnen Gesteinen vorhanden und auch dort ist sie minimal.

Die Grundmasse der perlitischen Porphyritpechsteine hat sich nachträglich auch nur teilweise entglast; der größte Teil der Produkte ist Serizit, der kleinere Teil ist Feldspat und Quarz (?) — Flaumen, Eisenerz, Calcit, Titanit. Die perlitische Absonderung teilt die Grundmasse ziemlich gleichmäßig in kleinere und größere Klügelchen, an manchen Stellen aber sehr ungleichmäßig. Je ein typisches Perlitkügelchen scheint gänzlich vereinsamt. Dessen Grund ist vielleicht die verdeckende Wirkung der nachträglichen Umkristallisation, welche die Grenzen der minder ausgebildeten Kugeln verwaschen hat, oder sie war vielleicht auch ursprünglich so; dies kann man bei dem heutigen Umänderungsstadium nicht mehr konstatieren. Die charakteristischen krummen Perlitlinien bezeichnet titanitischer Limonit, manchmal auch eine tonige Ausscheidung; die Teile binnen der Kügelchen sind immer lichter. Von aus-

sen begleitet die Kügelchen gewöhnlich eine Eisenerzausscheidung und dieses Eisenerz ist genügend frisch, höchstens etwas hämatitisch und besteht aus Kristallskeletten, gitterartigen Gebilden. Zwischen der Eisenerzausscheidung und den Kügelchen ist oft ein ganz reiner eisenerzfreier Platz, welcher die Kugel als eine feine wasserklare Linie umgibt.

In der porösen, manchmal bimssteinähnlichen *Grundmasse der schlackigen Laven* ist sehr vieles, unregelmäßig verteiltes Eisenerz zugegen, meist in der Form von länglichen Kristallskeletten, die stellenweise in großen Mengen angehäuft, die Grundmasse ganz dunkel machen. Die Umänderung der Grundmasse ist ebenso, wie bei den perlitischen Porphyritpechsteinen.

Der porphyrische *Andesin* (Ab_{61} — Ab_{56}) zeigt die dynamischen Umformungen sehr verschieden. In den normalen fluidalen Gesteinen gegen das Innere der Serie hat die Pressung samt der Protoklase ihn nicht so stark deformiert, wie er gegen das Ende der Serie umgeformt wurde, wo er ausnahmslos zerpreßt, manchmal ausgewalzt, ja sogar zerrieben ist. Am unversehrtesten ist er in den Mandelsteinen des mittleren Teiles. Die frischesten und gleichzeitig die basischesten sind die Feldspate der fluidalen Porphyrite; am stärksten umgewandelt sind sie am Ende der Serie, wo sie die sauresten sind. In den fluidalen Gesteinen erreichen sie eine Größe von 5 mm, an manchen Stellen sind sie kleiner. In den stark gepreßten Gesteinen, wo sie in Stücke zerfallen sind, kann man auf ihre ursprüngliche Größe nur folgern. Aus der Umwandlung des Plagioklaseinsprenglings entsteht meistens Serizit, aber ziemlich häufig ist auch der Calcit, neben welchem der Quarz und der Albit kaum zu einer Rolle gelangt. An manchen Stellen ist auch Saussurit vorhanden.

Das meiste *femische Silikatmineral* war in den fluidalen Gesteinen; es ist aber in einem jeden nachweisbar. Die Formen zeugen überall auf *Pyroxen*. Sie sind gedrungene Kristalle oder längliche schlanke Prismen ohne Opazitrand. Ihr Ausfüllungsmaterial ist meist nur Chlorit (Pennin, Ripidolith, Klinochlor) und wenig Eisenerz, aber hie und da kommt auch Calcit, Serizit, Titanit und manchmal Epidot vor. Porphyrischer *Magnetit* ist wenig vorhanden, der meiste und frischeste ist

in den fluidalen und mandelsteinigen Gesteinen, während man ihn in den übrigen kaum finden kann. Aus seiner Zersetzung entsteht nur selten Titanit. *Pyrit* habe ich nur in einzelnen brekziösen Gesteinen gefunden; sein größter Teil ist limonitisiert. Den *Apatit* und *Zirkon* vertreten nur einige Kriställchen.

Das Ausfüllungsmaterial der *Mandelhohlräume* ist hauptsächlich Chlorit und Calcit. Der Chloritstoff gelangte in die Calcitmandeln oft längs einzelner Risse, oder vom äußeren Teil der Mandel ausgehend oder auch an einzelnen unregelmäßigen Punkten. An diesen letzteren Stellen sind auch größere Knoten zugegen, von welchen dünnere Äderchen ausgehen, die den Calcit manchmal ganz durchweben. Manchmal finden wir nur im Innersten einzelner Mandeln Calcit. In manchen Gesteinen kommen auch Quarz- und Chalcedonmandeln, in deren Innerem zuweilen Epidotkriställchen oder kleine körnige Epidot-Haufen vor; die Kieselsäuremineralien füllen aber gewöhnlich allein die Blasenräume aus.

Die Menge der Mandeln ist manchmal geringer, manchmal mehr, manchmal erreichen sie auch die gesamte Menge der übrigen Gemengteile des Gesteins. Sie sind gewöhnlich klein, 1—2 mmig, aber es kommen auch cm große vor. Ihre Form ist häufig oval, noch häufiger länglich ausgezogen, an ihren Enden zugespitzt, besonders in den stark gepreßten schlackigen Laven; aber es kommen unter ihnen auch gekrümmte, manchmal in Halbkreisform verbogene und sogar ganz unregelmäßige, hie und da auch bizarre Formen vor. In den Gesteinen mit fluidaler Anordnung haben sie sich in der Fließrichtung geordnet; besonders die kleineren bilden ganze Reihen, wahrhafte Kränze, Kettenreihen im fluidalen Gesteinsgefüge.

Die Substanz der am Anfang der Gesteinsserie erwähnten **Quarzgänge** ist unter den bisher besprochenen die reinste, sie besteht beinahe ganz aus *Quarz*, nur sehr sporadisch kommt *Pennin*, *Titanit*, *Turmalin* und *Epidot* vor. Die Quarzkörner sind immer stark kataklastisch, oft findet man Verrunzelung, infolgedessen einer polysynthetischen Zwillingsbildung ähnliche, oft sehr feine Streifung, manchmal eine gänzliche Zermalmung. Die Richtung der zwillingslamellaren Struktur ähnlichen Streifen fällt mit der Schieferungsrichtung gar nicht zu-

sammen und ist sogar in den direkt nebeneinander liegenden Körnern verschieden. Hingegen fällt die Streifenrichtung beinahe genau mit der ω Richtung überein, mit welcher sie höchstens 8° bildet (dies ist die größte Abweichung, welche ich gemessen habe). Die Auslöschung der einzelnen Streifen fällt beinahe oder fast pünktlich mit der Auslöschung der Hauptmasse des Kristalls überein, also die optischen Hauptrichtungen stimmen auch fast überein. Man kann sie von der Hauptmasse des Kristalls nur deshalb unterscheiden, weil sie aus ihrer parallelen Lage herausbewegt, so auch in 45° -iger Stellung immer eine etwas höhere oder niedrigere Doppelbrechungsfarbe zeigen, oder aber, insofern das ganze Kristall so fein gestreift ist, die einzelnen Streifen die gleiche Doppelbrechungsfarbe abwechselnd zeigen. In einzelnen seltenen Fällen divergieren die Streifen; in anderen ebenfalls seltenen Fällen können wir auch einander schief kreuzende Streifungsrichtungen sehen, von denen die eine immer blaß ist. Der von den zwei Richtungen eingeschlossene Winkel ist in den gemessenen Fällen durchschnittlich um 45° , aber er verändert sich nach der Richtung der Schnitte. In einzelnen sind sehr viel Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse, die sich manchmal in der Streifungsrichtung versammelt haben.

*

Nach dieser dicken Gesteinsserie, an der südlichen hinteren Seite des ersten Wohnhauses beginnt nach der Felsenlücke eine niedrige Felsenreihe, die sich immer erhöht und bald zwischen dem ersten und zweiten Wohnhaus mächtige Felsen bildet. Das Gestein dieser Felsen ist in der Dicke der ersten drei Schritte ziemlich gleichmäßig **agglomeratischer Pyroxenporphyrituff** (4. Gesteinsserie), mit 53° gegen $\text{NNO} = 18^\circ$ Fallen.

Es sind dunkelgraue, schwärzlichgraue Gesteine mit violettbraunen Teilen. Die *Bindesubstanz* der Agglomerate ist feiner Aschentuff mit durchschnittlich wenigen Mineralienbruchstücken. An manchen Stellen besteht das kittende Tuffmaterial aus grünlichem Glas mit sehr viel Ferrit, an anderen Stellen ist er gänzlich durchkristallisiert, hauptsächlich feldspatisch, untergeordnet serizitisch. Es sind aber auch solche

Gesteine, in denen der Cäment sehr feines Mineraliengebrösel ist; diese sind stark serizitisch, an anderen Stellen calcitisch. Häufig sind auch die kleinen sekundären Quarzaggregate, ja es gibt sogar einzelne ganz verquarzte Gesteine.

Größere Mineralienbruchstücke sind im Tuffe selten; der größte Teil derselben ist stark umgewandelter *Feldspat*, von welchem wir nur das feststellen können, daß es *Plagioklas* ist. Ein Teil derselben sind Serizit-Calcithaufen. Ich konnte nur wenige Körner näher bestimmen, diese waren basische *Andesine* (um Ab_{55}). Auf die ursprüngliche große Menge des *femischen Silikatminerals* weist die große Menge des in einzelnen Fällen auf *Pyroxen* zeugenden Chloritaggregate. Die übrigen Mineralien sind dieselben, wie in den vorigen Pyroxenporphyriten.

Die Menge dieser tuffigen Bindesubstanz ist immer geringer, als die der eingeschlossenen Agglomerate, an vielen Stellen wird sie sehr in den Hintergrund gedrängt und es gibt auch solche Stellen, wo man eine Bindesubstanz gar nicht nachweisen kann.

Der größte Teil der Agglomerate ist *schlackiger Pyroxenporphyritlavastück*, aber es gibt auch solche, wie die vorigen Pyroxenporphyrite. Ihre allgemeine Eigenschaft ist, daß sie sehr stark zusammengepreßt und stark umgeändert sind. Den größten Teil der Poren der Schlacke füllt Quarz aus, aber es gibt auch hauptsächlich aus Calcit bestehende Mandeln. Die Agglomerate sind manchmal nußgroß, hauptsächlich aber klein, sogar sehr klein.

Diese Agglomerattuffe werden von Calcitadern durchzogen, aber die calcitische Aderfüllung übergeht oft in Quarz, so, daß gut sichtbar der Quarz nachträglich hineingelangte und als solcher häufig Calciteinschlüsse enthält. *In diesen Tuffen finden wir im allgemeinen mehr Anzeichen der Verquarzung.*

Beim 34. Schritte dieser hauptsächlich aus Pyroxenporphyrit bestehenden Zone beginnt eine dünne (2. Schritt) Gesteinsserie (5. Serie), deren **Plagiophyrittuffe** von eigentümlicher Erscheinung sind und ein massiges Aussehen besitzen. Es sind dunkel leberbraune, splitterig brechende dichte Ge-

steine, mit calcitischen und hämatitischen Adern, Nestern; ihre megaskopischen Mineralien sind kleine weisse Feldspatkörner.

Die herrschende Menge ihrer *Bindesubstanz* ist feldspatisch, serizitisch und quarzig umgebildet. Sie enthält viele winzige limonitische und hämatitische *Magnetit*körner und wenige, höchstens 0·5 mmige *Oligoklasandesin*-Bruchstücke, die abgesehen von der geringgradigen Serizitisierung, ziemlich frisch sind. Zwillinge gibt es kaum unter ihnen und auch dann bestehen sie nur aus wenigen Individuen. Mechanisch sind sie immer deformiert. Ich konnte nicht einmal Spuren des femischen Silikatminerals finden, wenn der Stoff der sporadischen Chloritäderchen der Gesteine nicht aus diesen stammt. Es kommen auch größere titanitische Haufen vor; stellenweise ist auffallend viel *Apatit*, wenig *Zirkon* und *Rutil* vorhanden. Es sind hier auch einige große, quer zerbrochene *Zoisit* Kristalle zugegen.

Die Zusammensetzung des analysierten, verhältnismässig frischesten Plagiophyrituffs ist eine solche, daß die Bindesubstanz 89%, der Plagioklaseinsprengling 9%, der porphyrische Magnetit und sonstige Mineralien 2% betragen. Sein spez. Gewicht beträgt: 2·717.

Orig. Analyse:	OSANN's Werte:		NIGGLI's Werte:		Amerikanische Werte:
SiO ₂ . . 60·62	s . . . 68·72	S . . . 22	si . 218	qu . . 14·76	
TiO ₂ . . 1·39	A . . . 6·07	Al . . 3·5	qz + 40	or . . 8·53	
Al ₂ O ₃ . 16·70	C . . . 4·88	F . . 4·5	al . 35·5	ab . . 39·46	
Fe ₂ O ₃ . 1·76	F . . . 9·12		fm . 25	an . . 20·30	
FeO . . 3·50	a . . . 9	Al . 14	c . 20	hy . . 6·67	
MnO . . 0·08	c . . . 7·5	C . . 8	alk . 19·5	di . . 1·53	
MgO . . 1·83	f . . . 13·5	Alk . 8	k . 16	mt . . 2·55	
CaO . . 5·16	n . . . 8·3		mg . 39	ilm . . 2·64	
Na ₂ O . . 4·67	Reihe . α	NK . 8·3	Schn 5	ap . . 1·20	
K ₂ O . . 1·45	A ₆ C ₂ F . 55·30	MC . 3·3		Il . 4 . 3 . 4 .	
P ₂ O ₅ . . 0·55	k . . . 1·24		ck . . 44		
H ₂ O . . 1·51			cn . . 49		
H ₂ O . . 0·40	BECKE's ξ η ζ ϑ ₀₁₁				
99·62	Werte: 55 55 39 10·6				

Der nachgewiesene Normquarz ist ein Umbildungsprodukt hauptsächlich der Bindesubstanz. In den zur Analyse gelangten Teil des Gesteins ist gewiß eine chloritische Ader gekommen, dies zeigt die Menge des MgO. Auf Grund der Berechnungsangaben stimmt er bei OSANN mit den saureren An-

desiten genau überein, während er im Systeme NIGGLIS ziemlich gut in das quarzdioritische Magma paßt.

Am Ende der Serie wird der Tuff agglomeratisch. Die Agglomerate sind teils sehr dichte, doch oft schlackige Grundmassenfragmente und Bimssteinstücke welche immer auf saurere Plagiophyrite weisen. Näher bestimmbare Feldspatkörner habe ich in ihnen keine gefunden, doch ist es feststellbar, dass viele Agglomerate eine ähnliche Zusammensetzung besitzen, wie der einschließende Tuff. Sie sind gewöhnlich gestreckte, eckige Stücke. Ihre Farbe ist etwas dunkler oder lichter, wie die der einschließenden Gesteine.

*

Auf diese dünne Tuffschichten folgt in einer Dicke von 15 Schritten eine **Amphibolplagiophyritreihe** (6. Gesteinsserie), welche den südlicheren, niedrigeren Teil der zweiten großen Felsengruppe bildet. Sie besteht aus stark gepreßten, brekziösen oft fluidalen Gesteinen. Sie sind dunkelbraun, stellenweise violettbraun mit sehr viel mikroporphyrischem Feldspat.

Ihre *Grundmasse* besitzt eine verschiedene Ausbildung. Es gibt solche, bei welchen die Grundmasse aus dem Gemenge von primär kristallinen und sekundär umkristallisierten Teilen und auch solche, die nur aus sekundären Produkten bestehen. Der größte Teil der primären Mikrolithe ist kleiner, aber zwilingsstreifiger Leistenplagioklas (um Olig.) zu welchen sich mehr-minder Magnetit gesellt. Der größte Teil der sekundären Umkristallisierungsprodukte sind Feldspatflaumen und Serizit, zu welchen sich genügend viel Limonit, Hämatit, Quarz und Titanit gesellt. Die Verteilung des Eisenerzes ist sehr unregelmäßig, ebenso auch die des Serizites.

Die Plagioklaseinsprenglinge sind immer stark zerpreßt, aber trotzdem meist so frisch, daß sie näher bestimmbar sind: sie sind *Oligoklasandesine* (Ab_{70} — Ab_{67}) und beinahe immer zonar. Der Serizit erscheint in ihnen nur in dünnen Adern. Die eisenerzrahmigen Pseudomorphosen des *Amphibols* füllt hauptsächlich Serizit aus; den Chlorit des Gesteins kann man eher in der Grundmasse verteilt, oder in einzelnen Adern finden. Porphyrischer *Magnetit* ist in beträchtlicher Menge vorhanden,

seine Größe erhebt sich auch bis 0·6 mm. Die sonstigen Mineralien sind identisch mit den basischeren Plagiophyriten der vorigen Zone, welchen sie auch sehr ähnlich sind.

In dem vom 6. Schritt der Serie analysierten dunkelviolettbraunen Gestein beträgt die Grundmasse 76%, die Plagioklaseinsprenglinge 16%, die Amphibolpseudomorphosen 3%, der porphyrische Magnetit und sonstige Mineralien 5%. Das spez. Gewicht des Gesteins beträgt: 2·640.

Orig. Analyse :	OSANN's Werte :		NIGGLI's Werte :	Amerikanische Werte :
SiO ₂ . . 61·50	s . . . 69·42	S . . 22	si . . 223	qu . . 16·50
TiO ₂ . . 0·96	A . . . 6·08	Al . . 3·5	qz . + 43	or . . 14·18
Al ₂ O ₃ . 15·87	C . . . 4·34	F . . 4·5	al . . 34	ab . . 34·17
Fe ₂ O ₃ . 2·80	F . . . 9·74		fm . 30	an . . 18·04
FeO . . 3·37	a . . . 9	Al . 14·5	c . . 16	hy . . 7·18
MnO . . 0·10	c . . . 6·5	C . . 7	alk . 20	di . . 1·64
MgO . . 2·19	f . . . 14·5	Alk . 8·5	k . . 28	mt . . 4·06
CaO . . 4·06	n . . . 7·1		mg . 39	ilm . . 1·82
Na ₂ O . . 4·04	Reihe . β	NK . 7·1	Schn . 4	Il . 4 . 3 . 4 .
K ₂ O . . 2·40	A ₆ C ₂ F . 54·90	MC . 4·3		
P ₂ O ₅ . . Spur	k . . . 1·26		ck . . 41	
+ H ₂ O . . 2·29			cn . . 49	
— H ₂ O . . 0·07	BECKE's ξ η ξ' ϑ ₀₁₁			
99·65	Werte : 54 50 36 9·9			

Den größten Teil des nachgewiesenen Kalkoxyds mußte man zu Bindung der Tonerde verwenden, so verblieb zur Bindung des MgO so wenig Kalkoxyd, daß er zu diesem Zwecke nicht einmal mit dem FeO zusammen genügte. Offenbar ist also die Wegführung eines Teils der Alkalien, was auch die große Menge des Normquarzes beweist. Bei OSANN fällt er mit den sauren Andesiten zusammen, bei NIGGLI fällt er aber in das quarzdioritische Magma.

*

Mit einer ziemlich scharfen Grenze trennt sich von diesen Gesteinen die folgende ebenfalls beträchtlich (10 Schritte) dicke 7. te Gesteinsserie, welche aus **Pyroxenamphibolporphyriten** besteht. Diese sind dunkelgraue, schwärzlichgraue, gegen das Ende dunkel grünlichgraue Gesteine; sie sind dünn-schieferig, ihre Schieferungsflächen sind mit schwach glänzenden Chlorithäutchen bedeckt. Ihre porphyrische Struktur kann man nur in ihren Querbrüchen beobachten: sie enthalten

sehr viele kleine weiße Feldspatkörnchen. In der südlichen Hälfte der Serie werden sie brekziös: größere-kleinere violettbraune, schwärzlichbraune Brekzien sind in ihnen zu finden.

Ihr mikroskopisches Bild ist dem der sie berührenden besprochenen Plagiophyriten sehr ähnlich. Der Unterschied ist hauptsächlich nur der, daß ihr Plagioklaseinsprengling etwas basischer ist (wo man diese nämlich überhaupt bestimmen kann); ihr femisches Silikatmineral war ursprünglich bedeutend mehr als in den vorigen. Ihre *Grundmasse* ist serizitisch und sie wird oft vom verteilten Chloritstoff der femischen Mineralien grün gefärbt. Feldspat, Quarz, Titanit und Limonit sind noch die Neubildungen. Der noch sporadisch bestimmbare Plagioklaseinsprengling ist eine *basische Andesin* ($Ab_{58}-Ab_{59}$) — Art, an den meisten Stellen wurde er aber zu einem mit Chlorit gefärbten Glimmeraggregat, anderswo ist er saussuritisiert. Unter den chloritischen Pseudomorphosen kann man die erzrahmigen langen *Amphibol*kristalle gut erkennen, während man auf *Pyroxen* nur selten sicher folgern kann, weil mit der Umwandlung und sogar mit der Zerteilung des Chloritstoffes ist die Kristallform an vielen Stellen unkenntlich geworden. Außer dem vielen porphyrischen *Magnetit* ist im größten Teile der Serie auch *Pyrit* vorhanden. Beide Eisenerze limonitisieren. Erwähnenswert sind noch der *Apatit* und der *Zirkon*, weiter jene sich manchmal bis 20 mm erhebenden Epidotaggregate, die aus reinen und gut ausgebildeten *Pistazit*- und *Klinozoisit*-kriställchen bestehen. Der *Zoisit* β gesellt sich nie zu diesen, sondern zu den chloritischen Aggregaten.

Der größte Teil der eingeschlossenen Gesteinstückchen sind etwas dunkler gefärbte, ähnliche *saure Pyroxenporphyrite*, aber sie enthalten auch *kalkigen Quarzsandstein* und *metamorphe Tonschiefer*-Einschlüsse. Ich habe am Anfange der Serie auch an umgeänderten Plagiophyrit erinnernde Einschlüsse mit holokristalliner Grundmasse gefunden, doch leider war ihr Plagioklaseinsprengling infolge der Umwandlung unbestimmbar. Auf femisches Silikatmineral deutende Reste enthält er minimale.

*.

Gegen das Ende dieser sauren Pyroxenporphyritserie, dort, wo eine kleine mit Brocken ausgefüllte Lücke (Bruch-

linie?) in der Felsenreihe ist, wird sie bereits brekziös und kaum bemerkbar übergeht sie in eine solche Gesteinsserie, deren Material wesentlich **Amphibolpyroxenporphyrituff** ist. Diese 8-te Serie ist 7 Schritt breit und endet dort, wo die nach dem erwähnten Zwischenraum plötzlich emporstarrenden Felsen von seiten des zweiten Wohnhauses mit einer mächtigen Wand enden. Diese große Absonderungsfläche zeigt eine Bruchlinie an, wovon wir uns auf den Berg steigend überzeugen können.

Die Serie bildenden Tuffe sind dunkel graulichgrüne und lichtgrüne Gesteine. Sie besitzen durchschnittlich erbsengrosse, verschieden gefärbte, am Anfang sehr wenige Agglomerate und immer viele kleine Feldspatkörnchen, Nach der Mitte der Serie wächst die GröÙe und die Anzahl der rundlichen und eckigen Agglomerate, man findet unter ihnen auch 3—4 cmige; sie stechen mit ihrer dunkelbraunen Farbe von der lichter grünen, manchmal gelblichgrünen Tuffsubstanz stark ab. Die Agglomerate selbst sind gewöhnlich platt gepreßt, obzwar ihre Anordnung der gegenwärtigen Schieferungsrichtung nicht ganz entspricht. Gegen um den Ende der Serie wechseln die agglomeratfreien Tuffschichten mit Eruptivbrekzien.

Im größten Teile der Serie ist das Tuffmaterial so umgeändert, daß man kaum ein Feldspatbruchstück findet, welches bestimmt werden kann. Nur beim 5. Schritt der Serie konnte ich ziemlich frischen Feldspat enthaltende Stücke sammeln; die Feldspate sind aber auch in den grobbrekziösen Abarten am Ende der Serie gut bestimmbar. Die gewonnenen sicheren Daten weisen auf *Labradorandesin* ($Ab_{66}-Ab_{53}$). In den sehr oft gänzlich umgewandelten Feldspaten befindet sich außer dem Serizit auch Quarz, Albit und Epidot. Die Pseudomorphosen der ursprünglich großen Menge des *femischen Silikatminerals* verblieben an wenigen Stellen in guter Form, daraus kann man auf *Amphibol* und *Pyroxen* schließen; die ausfüllenden Mineralien sind: Chlorit, Titanit, Limonit, Calcit und Epidot, Größeres *Eisenerz* ist wirklich eine Seltenheit und auch dieses zum guten Teil Limonit und Titanit geworden. Der *Apatit*, der *Zirkon* und der *Rutil* kommt als Einschluss in anderen Gemengteilen vor.

Die *Bindesubstanz* ist auch in jenen Tuffen, in welchen

der Feldspat verhältnismäßig frischer verblieben ist, oder in welchen wenigstens frischere Feldspatrelikte zu finden sind, sehr stark umgeändert; in den zusammenhängenden Gespinnsten des Serizits stehen die Feldspate, die Feldspat- und Pyroxenpseudomorphosen, die Agglomerate u. s. w. wie einzelne Körner heraus, welche der Serizit wahrlich umspinnt. Aber die Bindesubstanz enthält neben oder an der Stelle des Eisenerzes von grosser Anzahl (aber nicht von grosser Menge) Titanit- und Titanomorphit.

Die Agglomerate sind sehr verschieden, obzwar sie so umgeändert sind, daß nur ein Teil von ihnen näher bestimmbar ist. Die bestimmbaren sind hauptsächlich *Pyroxenporphyritstücke*, die teilweise schlackige Laven sind; ihre Poren füllt Eisenerz und Quarz aus. Es gibt aber auch saurere Gesteine, wie z. B. *granophyrische*, anderorts *mikrogranitische* Grundmassenfragmente mit Porphy Quarz, dann *holokristalline* Grundmassenfragmente mit Oligoklas-Mikrolithen, endlich *Felsitstücke*.

Es scheint von Wichtigkeit zu sein, daß in diesen Gesteinen die Stelle des Calcits bereits größtenteils der Quarz eingenommen hat.

IV. Zone.

Südlich von der erwähnten großen Wand folgt nach dem Pyroxenporphyrit eine solche Gesteinszone, die in ihrer Hauptmasse neben und hinter dem zweiten Wohnhaus zu finden ist. Diese Zone besteht aus sehr verschiedenen Plagiophyriten, die im allgemeinen stark umgeändert sind und bei ihnen die Verquarzung eine große Rolle spielt. In dieser nur 46 Schritte dicken Zone müssen wir auf Grund des schnell abwechselnden Materials 6 Gesteinsserien unterscheiden.

Die erste Serie besteht aus **Plagiophyrittuffen**. Sie ist 3 Schritte dick. Etwas vor dem zweiten Haus steht licht grünlichgrauer Tuff an, in welchem megaskopisch nur kleine weisse Feldspatkörner sichtbar sind, obzwar er sich unter dem Mikroskope hauptsächlich als ein aus Agglomeraten bestehendes Gestein erwies. Dieses übergeht kürzlich in violettfarbigen Tuff, dessen agglomeratische Struktur mit freiem Auge bereits sichtbar ist.

Die *Bindesubstanz* des herrschenden lichten grünlich-grauen Tuffs zeigt nach den einzelnen Stellen eine sehr verschiedengradige Umänderung. An manchen Stellen ist sie sehr stark serizitisiert bei geringer Quarz- und Feldspatausscheidung. An solchen Stellen sind auch die Plagioklaseinsprenglinge und deren Bruchstücke stark umgewandelt; manchmal sind sogar ihre Grenzlinien verwaschen. An anderen Stellen hat die Umkristallisation Felsit mit ein wenig Serizit hervorgebracht. An solchen Stellen sind die Feldspate bedeutend frischer und wenn sie sich auch vollständig zu einem Serizit-, Albit-Quarzaggregate umkristallisiert haben, so ist doch die Gestalt ihrer Pseudomorphosen gut verblieben. Eisenerz ist in der Bindesubstanz überall wenig vorhanden, es hat sich an den meisten Stellen zu titanitischen Limonit zersetzt.

Die immer stark kataklastischen *Feldspateinsprenglinge* kann man nur in wenigen Gesteinen genau bestimmen, in diesen sind sie *Oligoklas-* und *basische Oligoklasarten*. Die Umwandlung kann man stufenweise von jenem Stadium an verfolgen, als in dem Feldspate einzelne kleine Serizitnester erscheinen, was mit der Verwaschung der Zwillingsstreifen in Verbindung ist, bis zu jenem Grad, als das Ganze sich bei weniger Albit- und Quarzausscheidung zu einem feinen Weissglimmeraggregat umbildet. An den Rändern vieler solcher Feldspatpseudomorphosen hat sich auch Epidot gebildet. Auf *temisches Silikatmineral* weisen nur wenige und sporadische Penninhäufen; aber auch größeres Eisenerz: *Magnetit* und *Titanomagnetit* kommt wenig vor. Der *Apatit* vermehrt sich stellenweise sehr, die Menge des *Zirkon* ist immer minimal.

In diesen Gesteinen kommen kleinere und größere *Quarznester* und kurze Äderchen häufig vor, deren ganz xenomorphe sehr kleine *Quarzkörnchen* sich oft mit *Serizit*, selten mit *Calcit* assoziieren. Der Quarz zeigt außer der undulösen Auslöschung keine andere Kataklaste. Einzelne Tuffe hat der Quarzstoff ganz durchzogen. In solchen ist der Quarz beinahe in kryptokristallinem Zustand. Die sich zum Calcit gesellten Quarzhäufchen schmiegen sich oft an den serizitisierten Feldspat, begleiten dessen Kreislinien, aber dringen nicht in sie hinein. Es ist charakteristisch, daß in diesen Quarz-Calcitaggregaten der Calcit sehr stark kataklastisch ist, wäh-

rend die isometrischen Quarzkörnchen höchstens verrunzelt sind. Der Calcit scheint bestimmt ein älteres Gebilde zu sein. Der Quarz kommt auch in stengeligen Aggregaten vor, deren einzelne Stengel eine Länge bis 0.2 mm erreichen.

Die Form der Agglomerate ist häufiger eckig als abgerundet. Sie sind stark umgeändert. Der größte Teil der näher bestimmbar sind *Oligoklasporphyrite* und zwar meist eine schlackige, manchmal eine bimssteinige Art; aber von ihrer dichten, ursprünglich vitrophyrischen Ausbildung angefangen bis zur holokristallin-porphyrischen Abart kommt jeder Übergang vor. Es sind aber auch Stücke eines *basischeren Plagiophyrits* vorhanden, sogar auch an Chlorit reicher *basischer Porphyrit* mit Feldspaten aus der Andesin- und Labradoritreihe. Alldiese Agglomerate sind häufig in der Schieferungsrichtung ausgewalzt.

Die gewöhnlich rundlichen oder länglich ovalen *Mandeln* der schlackigen und bimssteinigen Plagiophyrite füllt beinahe immer *Quarz* aus und zwar eigentümlich als Einzelkristall, welches manchmal die Größe von 2 mm erreicht; meist sind sie aber nur 50—60 μ -isch und im großen ganzen gleich. Ihre Gestalt hängt aber bei den Bimssteinstücken von der Schliffrichtung der Glasfäden ab. Manche Agglomerate sind so voll von Quarzmandeln und diese stehen so nahe einander, daß der ganze Einschluß ein Haufen rundlicher oder länglicher Quarzkörner zu sein scheint. Die an Eisenerz manchmal sehr reiche Lavasubstanz umgibt sie nur als eine dünne Rinde: ein wahrhaftes Netzwerk. Die Quarzkörner zeigen meistens nur eine geringe Kataklyse. Aber am Ausfüllen der Blasenlöcher nimmt auch der *Chalcedon* teil, gewöhnlich mit dem Quarz zusammen. In solchen Fällen nimmt der Chalcedon den inneren größeren Teil ein. Im innersten Teil befindet sich manchmal ein Calcitaggregat oder ein einzelnes Calcitkriställchen. Auch das kommt vor, daß am inneren Teil der Mandeln sich ein winziges Geode befindet. Die Feldspateinsprenglinge der Agglomerate werden oft in geringer Entfernung von Quarzkörnern- und Chalcedonkugeln wahrhaft umgeben.

Eine besondere Aufmerksamkeit verdienen jene beinahe gänzlich *verkalkte Plagiophyritagglomerate*, um welche in der tuffigen Binde substanz und auch in den zu ihnen nahestehen-

den Agglomeratstücken sich kein Calcit befindet. Es gibt auch Schlackenstücke, deren Erscheinen ebenso ist. Die verkalkten Agglomerate sind immer auch serizitisch. Diese Lapillis machen einen solchen Eindruck, als ob sie in einem bereits verkalkten Zustand in den Tuff gelangt wären, wo aber der eindringende hydrothermale Quarzstoff den Calcit wenigstens zum Teile abgelöst hätte. In einzelnen Quarzkörnern sind auch — zwar selten — einschlußartig sehr kleine Calcit-Kristalle. Dies sind vielleicht die Relikte des verdrängten Calcits. Die ganze Erscheinung wird von LEHMANN'S Auffassung von der Reihenfolge der Umänderungsprozesse sehr gut erklärt.¹⁶

Von diesem Tufftyp unterscheiden sich die violettgrauen Tuffe nur darin, dass sie an Eisenerz, hauptsächlich an Hämatit viel reicher und stärker umgeändert sind. Auf Grund einiger Feldspatrelikte kann man darauf folgern, daß sie etwas basischere Typen sind als die übrigen besprochenen Tuffe der Serie.

*

Nahe zum Nordende des zweiten Wohnhauses folgt nach dem violettgrauen Tuff grünlich gefärbter, dann lichtgrauer und blaß grünlichgrauer, an manchen Stellen sehr stark verquarzter **Plagiophyrit**, welcher auch leberopalartige Teile enthält. Diese 14 Schritt dicke zweite Serie besteht grösstenteils aus ausgesprochen massigen Gesteinen, nur an ihrem Anfang kommen dünnstieferige Abarten vor. Die brekziöse Struktur ist bereits im großen auffallend. Am Anfang in den graulichgrünen Gesteinen sind die gelblichgrauen, manchmal die Größe eines Erbsenkornes überragenden Brekzien in reichlicher Menge sichtbar, während in den lichtgrauen Gesteinen der Hauptmasse nur sehr sporadisch und oft nur Mohnkorn große eckige Einschlüsse zu finden sind. Der wenige Feldspatsprengling bildet am Anfang der Serie gelblichweiße und meist glanzlose, etwas südlicher sehr kleine farblose und glänzende Körner.

Ihren Erhaltungszustand betreffend besteht zwischen den

¹⁶ Neues Jahrbuch B. Bd. 64. Abt. A. p. 549—592. — Bd. 67. p. 69—117. u. s. w.

dünnschieferigen Gesteinen am Anfange der Serie und den den größeren Teil der Serie bildenden dickbankigen Gesteinen ein großer Unterschied.

In den *dünnschieferigen Plagiophyriten* ist die *Grundmasse* serizitisch und felsitisch ganz auskristallisiert, aber sie ist überall sehr fein. Die einzelnen Bestandteile folgen der Schieferungsebene. Stellenweise sind auch ziemlich viel unregelmäßige Quarzkörnchen zugegen, in von einander isolierten, bis 80 μ großen Körnern. Es ist bei der Verquarzung beachtenswert, daß der Quarz dort in größerer Anzahl und in größeren Körnern erscheint, wo die Serizitisierung stärker ist. Der Limonit und Hämatit kommt in einzelnen sehr dünnen Streifen in sehr geringer Menge vor, in anderen Streifen aber vermehren sie sich stark. Im Serizitgespinst befindet sich endlich auch ein wenig Chlorit und Epidot. Unter den in Stücke zerpreßten und serizitisierten *Feldspateinsprenglingen* finden wir nur sehr sporadisch bestimmbare Relikte, welche *basische Oligoklase* (um Ab_{70}) sind. Die aus winzigsfaserigen, schuppigen und kurzlamelligen Serizit bestehenden Pseudomorphosen enthalten nur hie und da je ein Quarzkorn. Der die Pseudomorphosen umspinnende Serizitstreifen besteht aber immer aus längeren Fasern. In dem Gestein ist weder eine chloritische Pseudomorphose noch ein kleines Chlorithäufchen vorhanden, nur geringe Chloritfärbung ist sporadisch zu finden; auch die größeren *Titanomagnetitkristalle* sind wenig; hingegen *Apatit* ist in manchem Gestein reichlich vorhanden. Hie und da erscheint auch der *Pyrit*, rings um ihn befindet sich manchmal ein stengeliges Quarzaggregat und Epidot. Der Quarz bildet manchmal einen wahrhaften Hof um den Pyrit.

Die den größeren Teil der Serie bildenden verquarzten *maßigen Plagiophyrite* geben ein anderes Bild. Ein Unterschied ist der, daß Agglomerate nicht ein jeder enthält, weiter, daß die herrschende Menge ihrer *Grundmasse* sehr fein ist und eine jede Glasbasis enthält. Die Umänderung ist hauptsächlich feldspatisch, welche aber stark serizitisch und mit dem sekundären Quarz auch myrmekitisch verwachsen ist. Dazu kommt noch ein wenig Limonit, etwas mehr titanitisches Zersetzungsprodukt, viele kleine Quarznester, kleine Epidot-

körner und näher unbestimmbare, winzige, stark lichtbrechende Mineralienkörner. Die bestimmbaren Feldspateinsprenglinge sind *Oligoklase* ($\text{Ab}_{78}\text{—Ab}_{70}$) in Albit-, Karlsbader- und Periklinzwillingen; ihre Kristallform ist nach der *c* Kristallachse ausgestreckte und nach (010) eine ziemlich breite Lamelle. Manchmal scheinen sie Bruchstücke zu sein, was nur teilweise auf einseitigen Druck, teilweise aber auf Protoklasie zurückgeführt werden kann. Sie sind serizitisch und manchmal verquarzt. In einzelnen Gesteinen ist auch ein wenig *Porphy Quarz* vorhanden in automorphen, aber kataklastischen Kristallen; viel häufiger kommt das sekundäre Quarznest vor: es ist ein Haufen von mosaikartig ausgebildeten isometrischen Körnchen. Wenig Chlorit weist auf *femisches Silikatmineral*. Die sehr geringe Menge des porphyrischen *Magnetits* ist neben Titanitausscheidung ganz limonitisiert. Der *Apatit* häuft sich stellenweise auch in diesen Gesteinen; *Zirkon*, *Rutil*, *Hämatit* sind minimal.

Unter den Einschlüssen finden wir im großen ganzen ebendieselben Typen, wie in den oben besprochenen Plagiophyrituffen, aber oft spielt neben diesen auch eine solche Porphyritart eine Rolle, deren Grundmasse beinahe ausschließlich nur aus Myrmekitkörnern besteht. In diesen eckigen und neben einander in großen-ganzen gleichförmigen Körnern ist der Quarz und der etwas schwächer lichtbrechende Feldspat gewöhnlich sehr fein zusammengewoben; manchmal herrscht der Quarz, manchmal der Feldspat. An manchen Stellen bildet der Quarz ein wahrhaftes Gerippe, in dessen eckigen Hohlräumen der ziemlich umgewandelte Feldspat Platz nimmt; an anderen Stellen durchziehen die einander scheinbar unregelmäßig kreuzenden starren Quarzfäden in der Form eines eigentümlichen Gewebes den Feldspat und sie sind oft im Zusammenhang mit den außer den Körnern befindlichen vollkommen reinen Quarzkörnern. In einzelnen Einschlüssen erreichen die Myrmekitkörner sogar eine Größe von 1·8 mm. Jedes Korn enthält viel Serizit und noch viele winzige, stark lichtbrechende Körnchen, an manchen Stellen auch Epidot. In einzelnen solchen myrmekitischen Einschlüssen ist auch Plagioklaseinsprengling (basischer Oligoklas) und Biotit zugegen.

In dem analysierten¹⁷ einschlussfreien massigen Plagiophyrit (vom 7. Schritt der Serie) beträgt die verquarzte Grundmasse 78%, die Feldspateinsprenglinge 12%, der Porphy Quarz 1%, der Chlorithaufen 2%, das porphyrische Eisenerz und sonstige Mineralien 1%, größere sekundäre Quarznester 6%. Sein spez. Gewicht = 2.658.

Orig. Analyse :	OSANN'S Werte :				NIGGLI'S Werte :	Amerikanische Werte :
SiO ₂ . . 70.30	s . . . 78.06	S . . 24.5	si . 349	qu . . 36.62		
TiO ₂ . . 1.29	A . . . 4.74	Al . 3	qz + 163	or . . 11.84		
Al ₂ O ₃ . 14.52	C . . . 3.69	F . . 2.5	al . 42.5	ab . . 27.62		
Fe ₂ O ₃ . 1.74	F . . . 4.11		fm . 19	an . . 10.57		
FeO . . 1.50	a . . . 11.5	Al . 15.5	c . . 17	hy . . 4.18		
MnO . . 0.14	c . . . 8.5	C . . 6.5	alk . 21.5	mt . . 1.11		
MgO . . 0.72	f . . . 10	Alk . 8	k . . 27	hm . . 0.98		
CaO . . 3.14	n . . . 7.3		mg . 28	tn . . 3.16		
Na ₂ O . . 3.27	Reihe . β	NK . 7.3	Schn . 5	ap . . 0.20		
K ₂ O . . 1.83	A ₆ C ₂ F . 39.93	MC . 2.4		C . . 3.28		
P ₂ O ₅ . . 0.09	k . . . 1.95		ck . . 34	1.3.2.4.		
+ H ₂ O . . 1.68			cn . . 41			
- H ₂ O . . 0.11	BECKE'S	ξ η ζ ϑ ₀₁₁				
100.33	Werte :	64 59 38 14.9				

Dies ist ein typisches Beispiel dazu, daß diese Umbildungsweisen: die Verquarzung und Serizitisierung in was für einem Maße auch die chemische Zusammensetzung umändert. Besonders auffallend ist hier der große Wert des s, qz und qu.

*

Nach diesen Plagiophyriten folgen etwas basischere, manchmal **schlackige Plagiophyritlaven** in einer Dicke von 5 Schritten (3. Gesteinsserie) wo die Serie unterbrochen wird, die wir aber aufwärts in der Streichenrichtung auch in größerer Höhe überall wiederfinden.

Dies sind dunkelbraune Gesteine, mit abwechselnd rötlicher und violetter Schattierung. Ganz am Ende besitzen sie eine grünliche Schattierung. Am Anfange sind sie ganz dicht und minder schieferig, aber bald wird ihre Schieferung stärker und einzelne Schieferplatten neigen sich unter 54° gegen

¹⁷ Die verquarzten Exemplare sind im Allgemeinen stark umgeändert, das analysierte Gestein ist unter diesen das frischeste, seine Feldspateinsprenglinge sind größtenteils gut bestimmbar und hauptsächlich nur seine Grundmasse wurde verquarzt.

$\text{NNO}=26^\circ$. Am äußersten Ende sind sie besonders dünnschieferig, man kann beinahe sagen: blätterig. Sie sind gut porphyrisch, aber die weißen Feldspatkörnchen sind höchstens 2 mmig, durchschnittlich bleiben sie stark unter diesem Maße.

Dies sind stark gepreßte, immer schlackige poröse Lavaarten. Sie sind auch stark ungeändert. Die blasige schlierige Grundmasse ist sehr reich an Eisenerzen. Die Umkristallisierung ist schlierig geschehen. Die an Eisenoxyd ärmeren Schlieren sind viel stärker kristallinisch und zwar serizitisch, quarzig und feldspatisch. In diesen lichterem Teilen ist das Eisenerz gewöhnlich in sehr kleinen, aber größtenteils separatstehenden Körnern ausgeschieden. Die Umkristallisierung der an Eisenerz reichen dunkleren Schlieren ist viel geringfügiger, es herrscht hier die dunkel gefärbte Glasbasis; die wenigen Umänderungsprodukte sind dieselben wie in den lichterem Schlieren, nur ist das Eisenerz in einzelnen dünnen Fädchen, manchmal in der Form etwas dickerer Stäbchen ausgeschieden, an welchen man selbst bei der stärksten Vergrößerung nur stellenweise sehen kann, daß es verschieden geformte Aggregate ungemein winziger Körnchen sind. Einzelne Gesteine enthalten in beiden Teilen Epidot in kleinen unregelmäßigen Körnern.

Der *Feldspateinsprengling* ist am Anfange der Serie beinahe ganz Serizit geworden, so, daß im dicken Serizitaggregate nicht einmal bestimmbare Relikte verblieben sind. In der Mitte und am Ende der Serie können wir aber nicht nur einzelne bestimmbare Relikte, sondern sogar ganze Kristalle in bestimmbar frischem Zustande finden. Laut diesen ist es *basischer Oligoklas* und *saurer Andesin*. (Ab_{72} — Ab_{64}). An den Kristallen finden wir beinahe immer die Karlsbader-, die aus wenigen Individuen bestehenden Albit- und die sehr feinen Periklin-Zwillingsstreifen. Der Serizit bildet in den Pseudomorphosen dünnlamellige und faserige Aggregate; das Anfangsstadium ist aber, daß er die Feldspate bandförmig durchzieht, an anderen Stellen wiederum erscheint er in ihnen in kleineren und größeren Nestern. Zum Serizit gesellt sich ein wenig Quarz, in einem Gestein aber, welches auch Pyrit enthält, erscheint auch Prehnit im Feldspat. Einzelne Feldspate werden kreuz und quer von Magnetitadern durchzogen.

Nur in einem einzigen Exemplar des gesammelten Materials befinden sich minimale chloritische Pseudomorphosen. Die Füllmasse der auf *Pyroxen* zeugenden gedrungenen Kristalle sind größtenteils Chlorit, aber hie und da sind im Chlorit außer den Eisenerzen und dem Titanite auch Serizitnester. Schon in mehreren Gesteinen sind sporadische und dünne chloritische Adern zu finden, die mit der ehemaligen Fließrichtung kleinere Winkel bilden und starr ablaufen, oder sie sind zick-zackartig. Die Substanz der Adern ist außer dem Chlorite Quarz, Calcit, Magnetit, manchmal auch Serizit. An den meisten Stellen bildet der Quarz in winzigkörnigen Reihen die Grenze von Seite des Gesteins, binnen diesen befindet sich der Chlorit, in welchem die Calcitkörner oder Aggregate gewöhnlich sozusagen schwimmen. Der Serizit ist sehr selten, manchmal besteht aber die ganze Ader aus ihm. Hie und da erscheint auch der Magnetit in den Adern, und zwar hauptsächlich auf einer Seite der Ader, aber er durchwebt auch den Chlorit und bald verdrängt er fast ganz aus der Ader die übrigen Bestandteile und oft bleibt nur die Quarzkornreihe auf der einen Seite, während der größte Teil aus Magnetit besteht. Hier kann man also die Sukzession gut verfolgen.

Der größere *Magnetit* ist von zweierlei Abstammung. Ursprünglicher porphyrischer Magnetit ist nicht viel vorhanden; er bildet höchstens 0.3 mmige automorphe Kristalle, um welche sich nur selten titanitische Zersetzungprodukte befinden. Er ist meist in Hämatitisierung. Stellenweise sind auch stäbchenförmige Magnetitkristalle zugegen, aus welchen aber selbst bei der vollständigen Zersetzung keine titanitischen Produkte ausscheiden. Der größte Teil des Magnetits ist aber sekundär; dieser bildet sich bis 1.5 mm erhebende, poröse, zellige, xenomorphe Körner, Nester, aus welchen ausgehende Fäden sowohl die nachbarliche Grundmasse, als auch die nahen Feldspate durchziehen, ja einzelne Feldspatkriställchen auch in sich einschließen. In der Schieferungsebene hängen diese zellichten, löcherigen Gebilde in einer Länge von 8 mm, ja, wie man aus dem megaskopischen Bilde folgern kann, sogar in einer längeren Linie zusammen. Die einzelnen Körner, Nester sind oft sich an ihrem Ende zuspitzende Formen, einzelne sind aber aus dünnen Fäden zusammengesetzt. Dieser sekun-

däre Magnetit ist in kleinem Teil hämatitisch, selten limonitisch. Titanitische Produkte habe ich um ihm keine wahrgenommen.

Die stellenweise in großer Anzahl vorkommenden, aber kleinen *Mandelräume* füllt in den meisten Fällen Quarz aus und zwar meist ein Einzelkristall, welches nur selten stark kataklastisch ist. Am Anfange der Serie kommen auch solche Blasenräume vor, deren Füllmineral Serizit oder Serizit und Chlorit ist. Der Chlorit ist immer inwendig. Dann kommen auch Magnetitmandeln vor, deren Inneres manchmal Serizit oder Quarz enthält. Auch deren Struktur hat Prof. LEHMANN in seiner Sukzessionstheorie¹⁸ gut erklärt. Die Form der Mandeln ist rundlich oder oval, so sind die Quarzmandeln; oder etwas gedehnte, unregelmäßige Formen, so sind die größeren Serizit- und Magnetitmandeln.

Die in die Gesteine infiltrierte Kieselsäure ist übrigens auch an der Stelle der gänzlich zugrunde gegangenen Feldspate in kleinen Körnern oder Haufen ausgeschieden, die ursprüngliche Gestalt der Feldspate gut bewahrend. In einzelnen Gesteinen bildet dieser sekundäre Quarz auch in der Grundmasse kleinere und größere Haufen.

In der aus der Mitte der Serie (3. Schritt) gesammelten, analysierten, nur ein wenig mandelsteinigen, etwas basischen *Plagiophyritlava* beträgt die dunkle Grundmasse 71%, der Feldspateinsprengling 18%, der größere Magnetit und sonstige Mineralien 4%, Quarzmandeln 7%. Sein spezifisches Gewicht ist: 2.731.

Orig Analyse:	OSANN's Werte:		NIGGLI's Werte:		Amerikanische Werte:	
SiO ₂ . . 61.40	s . . . 70.27	S . . 22.5	si . 231		qu . . 20.20	
TiO ₂ . . 1.19	A . . . 5.73	Al . 3.5	qz + 53		or . . 15.36	
Al ₂ O ₃ . 15.76	C . . . 4.73	F . . 4	al . 35		ab . . 29.92	
Fe ₂ O ₃ . 4.79	F . . . 8.81		fm . 26		an . . 19.41	
FeO . . 2.23	a . . . 9	Al . 14.5	c . 19.5		di . . 4.15	
MnO . . 0.05	c . . . 7.5	C . . 8	alk 19.5		mt . . 3.90	
MgO . . 0.89	f . . . 13.5	Alk . 7.5	k . . 32		hm . . 2.10	
CaO . . 4.84	n . . . 6.7		mg . 19		ilm . . 2.26	
Na ₂ O . . 3.54	Reihe . β	NK . 6.7	Schn 5		I (II). 4.3.4.	
K ₂ O . . 2.59	A ₆ C ₂ F . 52.65	MC . 2.0				
P ₂ O ₅ . . Spur	k . . . 1.33					
+ H ₂ O . . 2.11			ck . . 45			
- H ₂ O . . 0.09			cn . . 55			
99.48	BECKE's	§ η § ϑ ₀₁₁				
	Werte:	54 54 39 10.9				

¹⁸ E. LEHMANN in cit. loci.

Bei den Umrechnungen genügt der Kalkoxyd auch hier zur Bindung des MgO-s nicht. Der nachgewiesene Quarz befindet sich teilweise in den Mandeln, teilweise ist er ein Umkristallisierungsprodukt der Grundmasse. Bei OSANN fällt das Gestein mit Amphibolandesiten und Daciten überein, bei NIGGLI fällt er in das quarzdioritische Magma und stimmt mit einem Hypersthēnandesit (9) und einem Quarzdiorit (6) überein.

*

Ihr äußeres Erscheinen betreffend sind sie stark abweichend, aber in ihrer Zusammensetzung sind die Glieder der vierten Serie: die **fluidalen Plagiophyrite** mit den besprochenen sehr ähnlich. Diese Serie beginnt nahe zum Südeinde des zweiten Wohnhauses und bildet die dortigen Felsenenden in einer Dicke von 6 Schritten. Die Gesteine der Serie sind nur schwach schieferig. Ihre Farbe ist dunkelgrau, bräunlich und graulichschwarz. Stellenweise enthalten sie viele gelbe und grünlichgelbe Adern. Ihr porphyrisches Mineral ist gräulich oder gelblichweißer Feldspat, dessen Körner sich bis 6 mm erheben. Hie und da kommen mit der Grundmasse ähnlich gefärbte und gelbliche ganz dichte Brekzien reichlich vor, deren Größe manchmal 5 cm beträgt.

Ihr mikroskopisches Bild ist dem vorigen sehr ähnlich, ihre Textur ist aber ausgesprochen fluidal und viel dichter; ferner enthalten sie viel weniger Magnetit. Feldspateinsprenglinge sind sehr viele vorhanden, doch leider diese sind noch stärker umgewandelt als in den vorigen Gesteinsserien; die sporadisch bestimmbaren sind *basische Oligoklase* (um Ab_{70}). In diesem Gestein ist von dem *femischen Silikatmineral* auch nur eine minimale chloritische Spur verblieben.

Die ursprünglich schlierige Glasbasis ihrer Grundmasse ist angefüllt mit schwärzlichen und bräunlichen Kristalliten von mannigfaltiger Form. In einzelnen Gesteinen kommen viel, oft längs der Glasfäden in Reihen geordnete Blasenräume vor, die beinahe immer von Quarz ausgefüllt werden.

Die stark schlackigen Teile scheinen in mehreren Gesteinen abgesonderte und in der Schieferungsebene ausgestreckte Einschlüsse zu sein. Der größte Teil der übrigen Gesteineinschlüsse besteht größtenteils aus einer solchen Sub-

stanz, wie das einschließende Gestein, aber es gibt auch davon abweichende. Von diesen ist die lichte Grundmasse eines häufig vorkommenden Einschlusses ursprünglich hypokristallin: er besteht aus durchschnittlich 80 μ großen leistenförmigen Feldspatmikrolithen und aus gänzlich umgeänderter Glasbasis; aber auch die primären Feldspatmikrolithe und die Feldspatien Sprenglinge sind zu Serizit geworden, von welchen man auf Grund der hier und da noch sichtbaren Zwillingsstreifen nur das feststellen kann, daß es Plagioklase gewesen sind. In diesen Einschlüssen ist kein Chlorit vorhanden, aber Magnetitadern durchziehen ihn oft, die auch in das Muttergestein übergehen.

Das Material der diese Gesteine durchschneidenden erwähnten Adern ist hauptsächlich *Calcit* und *Epidot*, welche entweder zusammen vorkommen, dann sind sie kleine trübe Körneraggregate mit kaolinischem Ton, oder separat, dann sind sie ganz reine Kriställchen. Der Epidot entwickelte sich meist neben dem Muttergestein. In den Adern erscheint auch *Quarz* und *Serizit*, manchmal auch kleines Gebrösel des Gesteins. Das Abfließen der Adern ist launisch gewunden; sie gehen aus dem Wege einzelner dichter Einschlüssen, andere schneiden sie durch; sie sind oft parallel miteinander, was auch megaskopisch sichtbar ist. Sie durchkreuzen die Fließungsrichtung unter verschiedenen Winkeln. Die Adern verbreitern sich stellenweise, an anderen Stellen werden sie sehr dünn, ja sie keilen sich sogar aus; die dickeren verzweigen sich oft und vereinigen sich wieder. Einzelne Adern werden durch Queräste verbunden. Ihr ganzes Erscheinen zeigt, daß sich ihre Risse und Klüfte in einem bereits vollkommen festem Zustand bildeten. Die ausfüllenden Calcitkristalle sind sehr stark kataklastisch, die Epidot- und Quarzkörner sind bedeutend mindergepresst.

*

Nach diesen dunkel gefärbten fluidalen und brekziösen Plagiophyriten folgen wieder lichtere, grünlichgraue myrmekitische bzw. fluidale **Plagiophyrite** (5. Serie), die unten im Tale in einer Dicke von 4 Schritten den letzten Teil des Talaufschlusses bilden. Längs der großen Absonde-

rungsfläche hinaufsteigend auf den Berg, habe ich ihre Fortsetzung nicht gefunden, weil bereits in einer Höhe von 6 m wieder dunkel gefärbte Porphyrite folgen.

Auf diesen licht grünlichgrauen Porphyriten ist die Presung scheinbar gering. Sie sind wenig porphyrisch, mit kleinen glänzenden Feldspatkörnern. Vom 3. Schritte der Serie an enthalten sie rötliche und bräunliche eckige Einschlüsse, die sich alle als Lavaschlackenstücke erwiesen haben. Einzelne von diesen erreichen die Faustgröße und ihr Erscheinen ist häufig jaspisartig. Die frischesten sind die brekzienfreien Gesteine, die folgend zusammengesetzt sind:

In der herrschenden Grundmasse der ersten Hälfte der Serie können wir eine ein wenig verwaschene fluidale Textur wahrnehmen. Zwischen den Serizitfasern und den quarz-feldspatartigen Umkristallisierungsprodukten befinden sich auch beinahe farblose isotrope Teile, in welchen nur wenig Ferritkörnchen und farbige oder farblose Kristallite vorkommen. Stellenweise wird der Serizit herrschend und die quarz-feldspatartigen Flaumen bilden in ihm einzelne vereinsamte Körneraggregate. Wieder an anderen Orten hängen die Serizitfädchen in einer langen Linie zusammen, separate Schlieren bildend; in den zwischen ihnen befindlichen Streifen herrschen wiederum die quarz-feldspatartigen Produkte, vereint in einem felsitischen Gewebe. Die andere Ausbildungsform ist die *myrmekitische*, welche aus miteinander am mannigfaltigsten verwobenem Quarz und serizitischem Feldspat besteht. Dieser Myrmekit ist viel entwickelter als jener, den wir in den vorigen Gesteinen gesehen haben. Einzelne Körner erreichen sogar die Größe von 1 mm. Die Quarzsubstanz enthält ebenfalls Serizit; es scheint also, daß der Serizit bei der Verquarzung nach der teilweisen Verdrängung des serizitischen Feldspates sich nicht auflöste, sondern so in den Quarz hineingelangte. Der Quarz löscht in einzelnen größeren Flecken, an ziemlich isometrischen Stellen auf einmal aus und ist oft im Zusammenhang mit außer den Körnchen befindlichen ganz reinen Quarzkörnern, mit welchen er ebenfalls gleichzeitig auslöscht. Die sich im Myrmekite befindenden serizitischen Feldspatteile löschen im Rahmen des ganzen Kornes nicht auf einmal aus, so kann man feststellen, daß sie aus

mehreren; manchmal aus vielen abweichend polarisierenden Körnern bestehen. Es scheint also, als ob der Quarzstoff zu je einem solchen Korn mehrere Feldspatflaumen zusammengefaßt hätte.

Es gibt aber auch solche, zwar immer viel kleinere Myrmekitkörner, in welchen die Quarzsubstanz minimal ist. In solchen Körnern befinden sich, manchmal gut sichtbar, nach einzelnen bestimmten Richtungen gelagerte Quarzfädchen. Diese Richtungen entsprechen eventuell der Spaltung, so regelmäßig sind sie, aber dies kann man hauptsächlich infolge der Umwandlung nicht feststellen. Die Lichtbrechung des verwobenen Feldspates ist immer etwas schwächer, als die des Quarzes. Die solche myrmekitische Grundmasse erwies sich bei der qualitativen chemischen Untersuchung sehr reich an Na (I. V.: Na = 4—5, III. V.: K = 1), während man K nicht überall nachweisen konnte und auch dann ist er minimal.

Auf Grund der beobachteten Erscheinungen folgere ich, daß diese myrmekitartige Verwebung metasomatisch ist. Darin stärkt mich einigermassen auch jener Umstand, daß stark umgewandelte Feldspateinsprenglinge in einzelnen ihrer Teile, ja manchmal beinahe ganz in solche eigentümliche myrmekitische Gebilde von Seite der Grundmasse übergehen. Aber auch das geschieht, daß im Inneren des stark umgewandelten Feldspateinsprenglings sich ein xenomorphes Quarzkörnchen oder Körnchenaggregat befindet, neben welchem der Feldspat myrmekitisch geworden ist.¹⁹ Einzelne große Feldspatkristalle sind dieser Myrmekitbildung ganz zum Opfer gefallen. Die Grenzlinien dieser Feldspate sind von Seite der Grundmasse beinahe ganz verwaschen.

Die fluidale Grundmasse enthält wenigen, die myrmekitische enthält vielen Ferrit, der sich manchmal auf eigentümliche Weise an den Grenzen einzelner Myrmekitkörner ansammelte und den ansonsten zusammenfließenden Körnern eine bestimmte Grenzlinie gibt. An den Grenzen der einzelnen

¹⁹ Teilweise ähnliche Myrmekite beschreibt in neuester Zeit im Institute des Prof. M. REINHARD zu Basel Peter BEARTH aus den Diabasgängen der Silvretta, dort sind es aber primäre Gebilde. Schweiz. Min. Petr. Mitt. Bd. XII. p. 166—167. 1932. Mitt. a. d. Min. Petr. Inst. d. Univ. Basel. No 43.

Körnern befindet sich manchmal eine sehr feine wasserklare Zone, welche keinen Ferrit enthält.

Die zweierlei Grundmasse unterscheidet sich auch darin, daß im Myrmekit überhaupt kein oder nur sehr minimaler Chlorit vorkommt (im fluidalen kommt er immer, wenn auch in geringer Menge vor), ferner darin, daß in der fluidalen Grundmasse sich stellenweise auch infiltrierter Calcit befindet. Die stärkere Verquarzung hat also nicht nur die Spuren der Calcitisierung ganz verwischt, sondern zum großen Teile auch den Chlorit verdrängt.

Der größte Teil der Einsprenglinge ist Plagioklas, und zwar *Oligoklas*, dessen Abart zwischen ziemlich großen Grenzen schwankt, nämlich sie sinkt vom Albitoligoklas bis zum Oligoklasandesin. Seine Gestalt ist eine längliche breite Lamelle, die immer zwillingsstreifig ist. Dynamisch sind sie oft stark umgeformt und ihre chemische Umänderung spielt auch in den verhältnismäßig frischesten Kristallen eine ziemlich wichtige Rolle.

Auf porphyrische *femische Silikatmineralien* zeugende Produkte sind überall wenig, an manchen Stellen eben nur minimal vorhanden. In den fluidalen Gesteinen kommen sporadisch kleine gedrungene Pseudomorphosen vor, die meist *Pyroxen*formen sind; ihr Füllmaterial ist hauptsächlich Pennin, Ripidolith und ein wenig Calcit. In den myrmekitischen Gesteinen sind die nur mit großer Nachsicht Pseudomorphosen nennbaren Mineralienaggregate noch weniger, aber um so mannigfaltiger. Es gibt unter ihnen solche, deren Substanz Serizit, Chlorit, titanitischer Limonit- und Zoisit β ist, und auch solche, die aus mit Limonit gefärbten Serizit, aus kleinen Rutil- und Titanitkristallen und diese umgebenden Chloritrinde bestehen, ferner auch solche, die Pennin, Quarz, Limonit, Titanit und Serizit enthalten. Aber die myrmekitischen Gesteine enthalten auch *Amphibol*pseudomorphosen mit dickem Limonitrahmen; binnen diesem befindet sich eine sehr veränderliche Mineralienassociation: Chlorit, Limonit, Titanit, Serizit, mikrokristalliner Quarz, Chalcedon, Calcit und Epidot. Bei diesen Pseudomorphosen haben wir also mit mehrfacher Umänderung resp. Verdrängung zu tun.

In den Porphyriten mit fluidaler, hypokristalliner Grund-

masse erscheint in einzelnen Schlieren eine lichtbraune *Biotit*-art, gewöhnlich in winzigen unregelmäßigen Lamellen, in sehr kleinen lamelligen Aggregaten. Ihre beobachtbaren optischen Eigenschaften sind so, wie die des im vorigen Gestein erwähnten blassen biotitartigen Glimmers. Ich halte auch dies für ein sekundäres Produkt. Seine gesammte Menge ist ebenfalls sehr gering, geringer als die des Chlorits, mit welchem er manchmal zusammen vorkommt.

Das auch ursprünglich wenige porphyrische *Eisenerz* hat sich bei Titanitausscheidung beinahe ausnahmslos zu Hämatit und Limonit umgewandelt; ebendaher rechne ich jene titantischen, titanomorphitischen Aggregatchen, die manchmal kleine Lamellen des sekundären Biotits begleiten. *Apatit* ist manchmal verhältnismäßig sehr viel vorhanden, überall in dünnen zerbrochenen Prismen. *Zirkon* ist auch in einem Gestein mehr vorhanden, als im anderen.

Die *Gesteinseinschlüsse* sind ähnliche Plagiophyre, gewöhnlich in sehr umgeänderten, manchmal sogar (am Anfange der Serie) verkalkten Zustande. Es kommen aber auch an Chlorit und Magnetit sehr reiche, basischere Porphyrite vor, sowie auch stark gefärbte, eckige Schlackenstücke.

In dem frischesten, weniger myrmekitischen Plagiophyre, der analysiert wurde (vom 3. Schritt der Serie), beträgt die Grundmasse 75%, der Plagioklaseinsprengling 22%, die femische Pseudomorphose 1%, das porphyrische Eisenerz und sonstige Mineralien 2%. Sein spezifisches Gewicht beträgt: 2.660.

Orig. Analyse:	OSANN's Werte:		NIGGLI's Werte:	Amerikanische Werte:
SiO ₃ . . 59.15	s . . . 68.86	S . . 22.5	si . . 219	qu . . 10.24
TiO ₃ . . 0.95	A . . . 7.78	Al . . 4.5	qz . + 19	or . . 13.84
Al ₂ O ₃ . 19.74	C . . . 3.77	F . . 3	al . . 43	ab . . 45.96
Fe ₂ O ₃ . 3.86	F . . . 6.24		fm . . 20	an . . 15.18
FeO . . 1.74	a . . . 13	Al . 16	c . . 12	hy . . 3.42
MnO . Spur	c . . . 6.5	C . . 4.5	alk . 25	hm . . 3.86
MgO . 0.72	f . . . 10.5	Alk . 9.5	k . . 22	llm . . 1.81
CaO . . 3.06	n . . . 7.8		mg . 20	C . . . 2.68
Na ₂ O . 5.44	Reihe . a	NK . 7.8	Schn 4	1.5.2.4(5).
K ₂ O . . 2.34	A ₆ C ₂ F. 60.46	MC . 2.4		
P ₂ O ₅ . Spur	k . . . 1.14		ck . . 32	
+ H ₂ O . . 2.54			cn . . 38	
- H ₂ O . . 0.07	BECKE's	ξ η ζ ϑ ₀₁₁		
99.61	Werte: 67 55 37 13.7			

Auf Grund der Berechnungsdaten fällt er nach OSANN mit dem Plagioplit von Kamenouchky genau überein, bei NIGGLI hingegen mit dem ins plagioklasgranitische Magma gehörenden Santoriner Andesit. Im Amerikanischen System fällt er sehr nahe zum Koppänder Oligoklasporphyr. Obzwar die Verquarzung nicht großmäßig ist, ist trotzdem das Ergebnis, was ich öfter wahrgenommen habe, nämlich daß man bei solchen verquarzten Gesteinen nicht so sehr mit der Wegführung der Alkalien, sondern eher mit der Decalcification rechnen muß, ist auch hier sehr wahrscheinlich: der Kalkoxyd ist bedeutend weniger wie in den verwandten Gesteinen der chemischen Systeme; der Kalkoxyd genügt nicht einmal zur Feldspatbildung, noch weniger kann man aus ihm femische Mineralien bilden. Der grösste Teil des Kalioxyds ist höchstwahrscheinlich zum Serizit gebunden und nicht zum Feldspat, der Überschuss an Tonerde ist also noch grösser, wie es die Umrechnung zeigt.

*

Die letzte (6.) Gesteinsserie der Plagiophyritzone besteht aus fluidaler und brekziös schlackiger **Plagiophyritlava**. Die Felsen dieser Serie finden wir nur mehr auf der Berglehne, weil im Tal das Alluvium alles bedeckt, aber auch auf der Berglehne befinden sich nur lückenhafte Felsen. Auf Grund ihrer Substanz habe ich diese Serie 14 Schritte gemessen.

Diese stark gepreßten Plagiophyrite sind den Gesteinen der 3. Serie derselben Zone sehr ähnlich, nur sind sie etwas dichter und mit Kieselsäure durchtränkt. Interessant ist aber, daß ihre feldspatisch umgeänderte *Grundmasse* nur in einem kleinen Teile myrmekitisch geworden ist, weil der Quarz in den meisten Fällen, oft in großer Menge in einzelnen Nestern oder längs einzelner Adern ausschied. Der bestimmbar frische Feldspateinsprengling ist *Oligoklas* und saurer Andesin, sehr wenig und immer klein ist die *femische Mineral*-Pseudomorphose, welche teilweise eine *Amphibol*-, teilweise eine *Pyroxen*-form und Erscheinen besitzt; es gibt aber auch chloritisierenden *Biotit*. Die am Anfange der Serie gefundenen Biotitlamellen sind durchschnittlich 0.6 mmig; das optische Verhalten der

frischesten Lamellen: $n_g - n_p$ max. 0.034, $n_g (n_m)$ = dunkel bräunlichgrün, n_p = sehr blass gelb, optisch negativ; die optische Achsenöffnung ist unmeßbar klein. Bei seiner Zersetzung scheidet neben dem stark gefärbten Pennin Eisenerz und Titanit aus.

Die fluidale Anordnung ist immer charakteristisch. Daneben sind die Gesteine aber auch brekziös. Die Feldspate sind nicht nur protoklastisch, aber oft sind sie runzelig und auch zerpreßt. Das dunkle Glas der Grundmasse ist nur teilweise umkristallisiert; dieses dunkle Glas ist stark porös. Der größte Teil der Brekzien sind schlackige Stücke desselben Gesteins. Die Poren werden von Quarz ausgefüllt.

V. Zone.

In diese Zone gehören sehr verschieden zusammengesetzte und sich entwickelte Gesteine, deren ganze Dicke nur 44 Schritte beträgt. Bei der Feststellung der hieher gehörenden 5 Gesteinsserien konnte ich mich nicht auf zusammenhängende Aufschlüsse verlassen, sondern nur auf die Substanz einzelner aus dem dicken Waldgrund emporragender Felsen. Diese Felsen sind aber lückenhaft, ja sogar aus verschiedenen Höhen der steilen Berglehne. Auf Grund wiederholter Messungen gelang es mir trotzdem von ihnen ein genügend gutes Bild zu gewinnen. An einigen Stellen kann man auch die Schieferung ziemlich gut sehen; das Fallen der Schieferflächen ist überall NNO, an einer Stelle und zwar beim 14. Schritt 54° gegen NNO = 20° .

Die erste Serie wird von einer kleinen Felsenmasse vertreten, deren Substanz **Pyroxenporphyr** ist. Seine Dicke kann man auf 8 Schritte annehmen. Es ist ein dunkelgrünes, dunkel grünlichgraues, dünner dicker schieferiges Gestein, mit kleineren-größeren (bis 4 mm) weißen Feldspaten. Einzelne seiner Bänke enthalten auch bräunliche Teile.

Seine *Grundmasse* ist fluidal und war ursprünglich hyalin, nachträglich hat sie sich aber durchwegs umkristallisiert. Stellenweise hat sie sich beinahe gänzlich zu Serizit umgeändert, dessen Schüppchen, Fädchen sich im großen-ganzen in der Schieferungsrichtung hinziehen. In den Gespinsten des Serizits ist nur wenig Feldspatflaum vorhanden. Die Verteilung des

Eisenerz ist schlierig, was die Fließensstruktur sehr gut wahrnehmbar macht. Es gibt Schlieren, in welchen viel vorhanden ist, wiederum aus anderen fehlt es beinahe ganz; in manchen Schlieren bildet es größere Körner, an anderen Stellen bildet es staubförmige Aggregate. Die einzelnen Körner sind selten gut kristallförmig.

Einzelne Gesteine enthalten vielen infiltrierten Quarz, der hier nicht nur in der Grundmasse, manchmal ziemlich große nestförmige Aggregate bildet, sondern auch in die stärker umgeänderten Feldspate und in die chloritischen Pseudomorphosen eindringt. Außerdem bildet er auch dünnere und dickere Adern und Linsen.

Der Feldspateinsprengling ist, abgesehen von den stärker verquarzten Gesteinen, auch dort noch ziemlich frisch, wo ihn der längs der Spalten und Risse eindringende Serizit in Stücke schnitt. Seine Abart ist *Labradorandesin* ($Ab_{57}-Ab_{54}$). Ebenso kann der Plagioklas der verquarzten Gesteine sein, wie es die noch sehr sporadisch bestimmbaren Relikte zeigen, obzwar sich unter diesen auch etwas saurere befinden. Polysynthetische Albit- und Periklinzwillinge und auch Karlsbader sind sehr häufig. Periklinviellinge werden oft, dicht neben einander von manchmal sehr feinen Individuen, gebildet. Manchmal sind sie auch zonar und zwar sehr dicht; die einzelnen Zonen sind sehr dünn und ziemlich gut unterscheidbar, obzwar zwischen ihnen, die Abart betreffend nur eine kleine Abweichung besteht. Sie sind meist breite Tafeln nach (010). Die dynamischen Wirkungen haben sehr starke Spuren hinterlassen und zwischen einzelne ihrer abgebrochenen Stücke ist mit dem Serizit auch viel Chlorit gelangt. An anderen Stellen durchziehen Magnetitadern die Feldspate. Besonders in den verquarzten Gesteinen kommen solche „*magnetitisierende Feldspate*“ vor. Es gibt Gesteine, in welchen die Mehrzahl der Feldspate magnetitaderig ist; sogar das kommt auch vor, daß der größere Teil einzelner Feldspate aus Magnetit besteht. Diese schwarz geäderten Feldspate geben uns ein sehr bizarres Bild.

Die Form des *femischen Silikatminerals* ist eine *Pyroxenform*, seine Ausfüllsubstanz ist Chlorit (Pennin, Viridit), Serizit, gewöhnlich wenig Eisenerz. An manchen Stellen durchweht das Eisenerz diese aber ebenso, wie die Feldspate. In einzel-

nen ist sogar auch Epidot vorhanden. Die Menge der Chlorit-substanz vermehrt sich an manchen Stellen; die wenigsten sind in den verquarzten Gesteinen, in welchen sie meist in der Grundmasse verteilt ist und in einzelnen Adern finden wir Chlorit. Es scheint, daß der Verquarzungsprozess den Stoff der chloritischen Pseudomorphosen auflöste und verdrängte.

Porphyrischer *Magnetit* ist an manchen Stellen reichlich vorhanden, in überall gut automorphen, sich bis 0.5 mm erhebenden Kristallen, die sich aber teilweise geradeso zu Hämatit und Limonit umgeändert haben, wie das erwähnte sekundäre Eisenerz. Insofern dieses sekundäre Eisenerz nicht in Adern auftritt, bildet es ziemlich poröse, sehr selten dichtere aber immer xenomorphe Körner, deren Größe die des porphyrischen Magnetits gewöhnlich übertrifft. Aus solchen Magnetitkörnern gehen oft einzelne Äderchen aus, die sich weit verzweigen. Ich erwähne noch, daß in einzelnen Gesteinen viel *Apatit* vorhanden ist, in verquarzten Gesteinen hingegen *Zoisit*ß und *Epidot*. Diese beiden letzteren sind auch in jenen Quarzaggregaten zu finden, welche die Stelle der zugrunde gegangenen Feldspate ausfüllen. Die Menge des *Zirkons* und des *Rutils* ist minimal.

In einem der frischesten, analysierten Pyroxenporphyrite vom Anfange der Gesteinsserie (1.5 Schritt) beträgt die Grundmasse 61%, der Plagioklaseinsprengling 27%, die Pyroxenpseudomorphose 7.5%, größerer Magnetit und sonstige Mineralien 4.5 %. Sein spez. Gewicht beträgt 2.827.

Orig. Analyse:	OSANN's Werte:		NIGGLI's Werte:		Amerikanische Werte.
SiO ₂ . . 53.05	s . . . 60.46	S . . 19.5	si . . 150	qu . . 3.12	
TiO ₂ . . 1.18	A . . . 5.50	Al . . 4	qz . . — 6	or . . 9.45	
Al ₂ O ₃ . . 19.20	C . . . 7.16	F . . 6.5	al . . 32	ab . . 33.95	
Fe ₂ O ₃ . . 3.45	F . . . 14.17		fm . . 31	an . . 29.58	
FeO . . 4.43	a . . . 6	Al . . 14	c . . 23	hy . . 6.08	
MnO . . 0.07	c . . . 8	C . . 10	alk . . 14	di . . 8.01	
MgO . . 3.10	f . . . 16	Alk . . 6	k . . 20	mt . . 5.01	
CaO . . 7.50	n . . . 7.9		mg . . 42	ilm . . 2.23	
Na ₂ O . . 4.02	Reihe . α	NK . . 7.9	Schn . . 5	ap . . 0.27	
K ₂ O . . 1.60	A ₆ C ₂ F . 61.49	MC . . 3.6		ll . 5.3 . 4.	
P ₂ O ₅ . . 0.11	k . . . 0.98		ck . . 56		
+ H ₂ O . . 2.20			cn . . 62		
— H ₂ O . . 0.38	BECKE's ξ η ζ ϑ ₀₁₁				
100.29	Werte: 46 55 37 12.7				

Die Angaben der Analyse weisen auf einen etwas basi-

schen Porphyrit, der bei OSANN mit den Pyroxenandesiten übereinstimmt, während er im Systeme NIGGLI am besten die Eigentümlichkeiten des dioritischen Magmas zeigt. Im amerikanischen Systeme paßt er ganz gut in den Andos Subrang.

In einem zu Studien- und Vergleichungszwecken analysierten verquarzten Pyroxenporphyrit beträgt die Grundmasse 65%, der Plagioklaseinsprengling und dessen Pseudomorphose 24%, die Pyroxenpseudomorphose und das größere Chloritaggregat 5%, das größere Eisenerz und sonstige Mineralien (Apatit, Rutil) 2%, größere, separatstehende Quarzaggregate und Adern 4%. Sein spezifisches Gewicht beträgt: 2.778.

Orig. Analyse:	OSANN's Werte:		NIGGLI's Werte:	Amerikanische Werte:
SiO ₂ . . 60.80	s . . . 68.36	S . . 22	si . 216	qu . . 13.36
TiO ₂ . . 1.87	A . . . 6.44	Al . 3.5	qz + 32	or . . 16.85
Al ₂ O ₃ . . 15.80	C . . . 3.77	F . . 4.5	al . 32.5	ab . . 35.27
Fe ₂ O ₃ . . 3.84	F . . . 11.14		fm . 33.5	an . . 15.93
FeO . . 1.91	a . . . 9	Al . 14.5	c . 13.5	di . . 0.72
MnO . . Spur	c . . . 5.5	C . . 6	alk 20.5	MgSiO ₃ 8.40
MgO . . 3.49	f . . . 15.5	Alk . 9.5	k . . 31	hm . . 3.35
CaO . . 3.61	n . . . 6.8		mg . 53	ilm . . 3.56
Na ₂ O . . 4.17	Reihe . β	NK . 6.8	Schn $\frac{3}{4}$	ap . . 0.39
K ₂ O . . 2.85	k . . . 1.19	MC . 5.7		II. 4. 2. 4.
P ₂ O ₅ . . 0.17	A ₆ C ₂ F . 53.98		ck . . 41	
+ H ₂ O . . 2.39			cn . . 47	
- H ₂ O . . 0.08	BECKE'S ξ η ξ ϑ_{011}			
100.98	Werte: 53 47 34 8.5			

Es scheint, daß in diesem mit dem vorigen physiographisch ziemlich übereinstimmenden Gestein infolge der Verquarzung sich mit der Zersetzung des Feldspates hauptsächlich der Kalkoxyd entfernte, so verblieb bei den Berechnungen zur Bindung des MgO kaum etwas CaO, weil man sie zur Tonerde-Sättigung verwenden mußte. Dies kann auch sekundär sein, vielleicht so, daß im verkalkenden Gestein sich aus dem Kalkoxyd des Feldspates und des femischen Minerals Calcit bildete, welchen dann die thermale Kieselsäure von ihrem Platze verdrängte. Einzelne Calcitrelikte lassen auf dies folgern. Im Systeme OSANNs fällt er mit Andesiten zusammen, aber bereits bei NIGGLI neigt er sich infolge der ziemlich starken Serizitbildung vom quarzdioritischen Magma gegen das normalsyenitische Magma, im amerikanischen Systeme aber gelangt er wegen der Verquarzung in den Dacos Subrang. Die Serizitisie-

rung und Verquarzung war also von einem bestimmenden Einfluß auf dem Chemismus des Gesteins.

*

Die zweite Gesteinsserie konnte ich auch nur auf Grund mangelhafter Daten auf der steilen Lehne des Berges feststellen. Zwei größere und mehrere kleine Felsenköpfe in einer Breite von 7 Schritten gehören in diese Serie, deren Gesteine fluidale, **basische Plagiophyre** sind. Diese Gesteine sind den Gesteinen der 3. und 6. Serie der vorigen Zone sehr ähnlich.

Ihre nirgends überwiegend vorherrschende *Grundmasse* ist ausgesprochen fluidal und stellenweise enthält sie viel Schlackenbrekzie. Die Umkristallisierung der hauptsächlich dunkelfärbigen Grundmasse ist sehr ungleich. Die stärker umkristallisierten Teile bestehen hauptsächlich aus Serizit, aus Feldspatflaumen und aus limonitischem Eisenerz. Sowohl in der braunen Glasbasis, als auch in den umkristallisierten Teilen ist die Verquarzung ziemlich stark und dieser Quarz sondert sich entweder als Fremdkörper ganz von der umändernden Grundmasse ab, besonders dort, wo der Serizit überwiegend herrscht, oder er vermengt sich innig mit der Grundmasse und bringt in dieser an manchen Stellen auch myrmekitähnliche Gebilde hervor. Epidotische und titanitische Aggregate kommen auch häufig vor.

Der große Teil des Plagioklaseinsprengling befindet sich in einem ziemlich vorgeschrittenen Grad der Serizitisierung. Die doch bestimmten waren *Oligoklasandesinarten* ($Ab_{70}-Ab_{65}$). Nachdem die Serizitbildung längs einzelner Adern geschah, erscheinen die frischeren Feldspatrelikte so, wie die Maschen eines Netzes. An diesen Relikten kann man die Zwillingsstreifen auch gut sehen, sogar auch die feinen Spaltungslinien, so frisch sind sie. In den verquarzten Gesteinen ist die Umänderung viel stärker.

Größere Chloritaggregate sind minimal. Außer dem verhältnismäßig vielen porphyrischen *Magnetit* sind auch sekundäre Magnetitkörner und Nester zugegen, um welche, aber auch an anderen Stellen, Magnetitadern die Bestandteile des Gesteins durchziehen. Der größte Teil des Magnetits ist zu

Hämatit geworden. Eine solche *Apatit*vermehrung, wie in den vorigen Gesteinen, habe ich hier nicht erfahren.

Der größte Teil der Brekzien sind poröse Lavastücke, deren Poren überall Quarz ausfüllt.

*

Gänzlich verschieden von diesen sind die Glieder der 3. Gesteinsserie, welche wir zusammenfassend **Biotitporphyrittuffe** nennen können. Nämlich der Biotit ist in ihnen entweder in ziemlicher Menge vorhanden oder er ist auf Grund von Pseudomorphosen nachweisbar. Die Dicke der Schichtenreihe schätze ich auf 8 Schritt.

Die Gesteine sind am Anfang der Serie dünnstieferig, sogar blätterig, im größeren Teile aber ist sogar die Schichtung in der sehr kompakten, starren Gesteinmasse kaum sichtbar. Ihre Farbe ist graulichgrün oder bläulichgrün, manchmal dunkelgrün. In den graulichgrün gefärbten befinden sich sehr viele kleine Feldspatkörnchen, während wir in den übrigen nur ausnahmsweise je ein Korn sehen können. Auf die Brockenstruktur weisen nur wenige etwas stärker gefärbte Flecke. Die Verwitterungsfläche ist manchmal sogar in der Tiefe von 5 mm noch lichtgrau.

Das mikroskopische Bild ist ziemlich mannigfaltig. In den Gesteinen am Anfange der Serie ist viel, höchstens 2 mm-iger Feldspat und Feldspatbruchstücke, wie auch ziemlich viel infiltrierter Calcit enthalten. Die *Bindesubstanz* ist lichtgrau und teilweise auch jetzt noch amorph, die Umkristallisierung ist hauptsächlich serizitisch, untergeordnet feldspatisch und chloritisch. Erwähnenswert sind die scharf abgesonderten Kalksteineinschlüsse.

Für den größeren Teil der Gesteine der Serie ist im Gegenteil das charakteristisch, daß sie verquarzt sind; der Calcit findet sich höchstens in einzelnen sporadischen epidotischen Adern, aber auch von hier hat ihn der Quarz größtenteils verdrängt. Ihre *Bindesubstanz* enthält bedeutend weniger Eisenerz, aber in Streifen und Nestern sind viele tonige Teile vorhanden. Die Umkristallisierung ist stellenweise von statten gegangen. Unter den Umkristallisierungsprodukten herrschen der Serizit und der Quarz, welch letzterer entweder separierte Körner,

Aggregate bildet, oder sich mit dem sekundären Feldspat myrmekitisch verwoben hat. Die kleinen Titanitkörner und Haufen sind sehr häufig. Die chloritische Färbung ist sehr selten, Chloritadern hingegen sind sowohl in der Bindesubstanz, als auch in den Feldspaten häufig.

Die größeren Mineralienkörner sind am Anfange der Serie in den dünnsschieferigen Gesteinen am frischesten. So auch die Feldspate, deren Kristalle und Bruchstücke, obzwar sie oft mit Serizit und Calcit umgeben und durchnetzt sind, trotzdem eine ziemliche Frische besitzen; sie sind beinahe ausnahmslos charakteristische eckige Zerplatzungsstücke. Sie sind immer Zwillinge nach den Albit, den Periklin und Karlsbader Gesetzen; Manebacher kommt selten vor. Die Albit und Periklin Zwillingen sind manchmal sehr fein. Schwach ausgesprochene Zonarstruktur kommt auch vor. Der Art nach sind es *Labradorandesine* ($Ab_{50}-Ab_{55}$). Ihre Menge ist auch im Verhältnis zur Bindesubstanz viel (durchschnittlich: Bindesubstanz 60%, Feldspateinsprengling 31%), man kann sie also Mineralientuffe nennen. Die Umwandlung ist hauptsächlich serizitisch, hie und da ist etwas Kaolin- und wenig Epidotbildung vorhanden.

In den verquarzten Gesteinen sind die Feldspate sehr umgeändert, so, daß oft sogar ihre Grenzen verwaschen sind, ihre Zwillingen in noch häufigeren Fällen. Das Hauptprodukt ist auch hier der Serizit, aber neben diesem spielen auch der Quarz und der Albit eine Rolle. Manchmal werden sie von einem graulichen, tonigen Schleier bedeckt. Auf Grund ihrer optischen Eigenschaften sind die den vorigen ähnliche Plagioklase, aber in einigen Fällen habe ich auch Andesin bestimmt (Ab_{61}). Das Innere einzelner nimmt körniger Quarz ein, die Ränder von anderen werden, besonders in der Nachbarschaft der größeren Quarzaggregate, von Quarzfäden durchzogen. Die Menge der Feldspatbruchstücke ist viel geringer (durchschnittlich 19%) als in den Tuffen am Anfange der Serie.

Die Menge des *Biotits* ist am Anfange beträchtlich (es gibt Gesteine, in welchen man diese Menge auf 6.5% schätzen kann). Seine Gestalt ist eine breite Lamelle, die manchmal 2 mm-ig ist; sie ist oft zusammengefaltet, noch häufiger zerborsten. Der Pleochroismus der frischesten: in der Richtung der

Basis dunkelbraun, dunkel rötlichbraun, dunkel gelblichbraun, manchmal beinahe schwarz, senkrecht auf die Basis gelblichbraun, lichtbraun. Die Doppelbrechung ist max. um 0.040. Die optische Achsenöffnung ist um die negative spitze Bissectrix sehr klein. Die Verbleichung geschieht längs einzelner Streifen der gewöhnlich zerborstenen Lamellen in der Richtung der basischen Spaltung; in solchen Fällen scheidet aus ihnen viel Eisenerz und Titanit aus. Einzelne wieder sind beinahe ganz vererzt. In den verkieselten Gesteinen sind nur sehr mangelhafte und sporadische Biotitrelikte vorhanden, welche ebenfalls erzig sind.

Es kommen aber hie und da solche Chloritpseudomorphosen vor, deren Form nicht auf Biotit, sondern auf *Pyroxen* zeugt. Diese gedrungenen Kristalle bestehen aus Chlorit und aus wenig Calcit; das in ihnen enthaltene Eisenerz ist ebenfalls minimal. Porphyrischer *Magnetit* ist nicht viel zugegen, seine Form ist automorph, er ist zu Hämatit oder Limonit geworden. In jedem Gestein sind die gut ausgebildeten, manchmal 0.6 mm-igen *Apatitsäulen* häufig, in deren Sprünge auch Serizit und Calcit eingedrungen ist. Auch zerbrochen sind die ebenfalls ziemlich großen (bis 0.2 mm) *Zirkonkristalle*.

Am Anfang der Serie sind scharf abgesonderte *Calcitaggregate*, wir können manchmal sagen *Kalksteineinschlüsse*. Sie sind sehr verschieden. Es gibt solche, die aus sehr kleinen unreinen Körnchen bestehen; die Grenzen der einzelnen Körnchen können wir oft nicht einmal auf Grund der Auslöschung feststellen, weil die Auslöschung in einander durchgehend ist. Sie enthalten reichlich chloritische, serizitische Teile, manchmal viele winzige Quarzkörnchen. Der *Quarz* erscheint entweder in zahlreichen abgesonderten Körnchen, oder in Adern bildenden Körnchenreihen.

Die Größe dieser unreinen Kalksteineinschlüsse ist höchstens 4 mm, ebenso wie der Kalksteineinschlüsse anderer Art, die immer aus ganz gut abgesonderten Calcitkristallen bestehen; diese Kristalle sind im großen-ganzen gleichförmig, isometrisch, rein und sehr dicht zwillingsstreifig. Es gibt auch solche Einschlüsse, welche durchschnittlich aus 0.2 mm-igen Körnern bestehen. Diese sind ganz so, wie die kristallinen Kalksteine. Die

Kristallkalksteineinschlüsse werden gewöhnlich von einer an Serizit sehr reichen Binde substanz umgeben.

Diese kalkigen Mineraltuffe enthalten sehr wenige andere Gesteinseinschlüsse. Sie sind gewöhnlich kleine rundliche stark zersetzte Grundmassenstücke und *schlackige Lavastücke*, *Bimssteinstücke*, deren Poren, Kavernen Quarz ausfüllt. So viele Eisenschlüsse enthalten aber diese Tuffe nie, daß man sie Agglomerattuffe nennen könnte.

*

Die 4. Gesteinsserie wird in einer Höhe von beiläufig 25 m auf der Berglehne nur von einer 4 Schritte breiten kleinen Felsengruppe vertreten, deren Gestein metamorpher **Plagiophyr**it ist. Es ist ein gut massiger Typus, aber in der Schieferungsrichtung kann man ihn leicht zertrennen. Seine Farbe ist violettbraun, seine Feldspateinsprenglinge sind grünlichgrau, sehr zerpreßt, manchmal 9 mm-ig, im großen-ganzen isometrische, immer sehr dünne Lamellen.

Die *Grundmasse* ist infolge nachträglicher Umkristallisierung ebenso körnig geworden, wie ich es bei einzelnen Plagiophyriten der zweiten Zone erwähnte. Sie besteht aus kleineren und größeren, manchmal 0.5 mm-igen, ganz xenomorphen, aber im großen-ganzen isometrischen Feldspatkörnchen, welche ein stark serizitisches und zellig schwammiges Erscheinen besitzen. Die Grundmasse wird von sehr gleichmäßig verteilten hämatitisierten Magnetit beinahe überschwemmt, dessen winzige Körnchen und manchmal längliche Kristallskelette auch die nachträglichen Feldspatkörnchen vollstopfen. Einzelne Gesteine sind vom Calcit vollständig infiltriert und an solchen Stellen verdecken die mit winzigen Eisenerzkörnern ebenfalls gefüllten Calcitkörnchenaggregate wahrhaft die Grundmasse. Nach der Auslösung des Calcits verbleibt die serizitisch-eisenerzige Grundmasse stellenweise porös, aber sie verbleibt, während sich an anderen Stellen beinahe die ganze Grundmasse auflöst. Es kommt also auch gänzliche Verkalkung vor, obzwar die primäre eruptive Struktur auch treu verbleibt.

Die zerpreßten, zersprungenen, oder gar in Stücke gebrochenen *Feldspateinsprenglinge* sind auch stark umgewandelt; sie enthalten reichlich serizitische, aber auch kaolinische Teile,

an manchen Stellen sogar auch noch Epidot. Ihre Sprünge werden von Serizit, in einzelnen von Calcit dick überzogen. Jene wenigen Körner, die man näher bestimmen konnte, waren *Oligoklasandesine* ($Ab_{67}-Ab_{68}$). Albit und Karlsbader Zwillinge. Ihr äußerer Teil ist an manchen Stellen stärker umgewandelt als der innere, aber solche, die eine zonare Ausbildung besitzen, habe ich unter ihnen keine gefunden. In einzelnen Sprüngen enthalten sie viel Chlorit. In den sehr sporadischen Chloritpseudomorphosen kommt manchmal auch Epidot vor. Es gibt auch solche Pseudomorphosen, deren dicker äußerer calcitischer Teil an Eisenerz sehr reich ist und ihr innerer Teil besteht aus Calcit- und Quarzkörnchen. Die Form ist dem *Amphibol* am ähnlichsten; eine ebensolche längliche Form haben die sehr spärlichen chloritischen Pseudomorphosen ebenfalls, aber die enthalten sehr wenig Eisenerz.

Porphyrischer *Magnetit* ist viel vorhanden und sie sind genügend groß; sie erheben sich bis 0.7 mm. Die Mehrzahl ist isometrisch, aber es gibt unter ihnen auch längliche, aus welchen sich aber bei der Zersetzung auch nichts anderes bildet als Limonit und Hämatit. Die noch verhältnismäßig frischen Magnetitkörner durchzieht der Limonit in der Form einzelner unregelmäßiger Adern. Im Verhältnis zu den übrigen Gesteinen ist das titanitische Produkt auch in der Grundmasse wahrhaft minimal. Ebenso minimal ist auch der *Apatit* und der *Zirkon*. Neben dem Magnetit und nahe zu ihm kommen auch *Zoisit* Kriställchen vor.

*

Neben den erwähnten Plagiophyritfelsen, an deren südlichem Teile, liegen Stücke solcher **Plagiophyrittuffe**, wie jene, welche etwas weiter oben, in der Höhe von beiläufig 30 m an der Berglehne auch anstehend vorkommen. Die Scherben dieses Tuffs führen uns bis zu jener kleinen Vertiefung, welche sich unter der mächtigen Felsenwand des lichtgrauen Kalksteins (devon? triadisch?) in OOSO-licher Richtung hinzieht. Dieser Tuff vertritt die südlichste Gesteinsserie des eruptiven Profils am unteren Teile des Fehérkö.

Die Glieder dieser Serie sind *Aschentuffe* mit wenigen Mineralienfragmenten. Äusserlich sind sie ziemlich verschieden. Es kommen unter ihnen dünn- und dickschieferige,

grüne, grünlichblaue und grünlichgrau gefärbte vor. Darin stimmen sie überein, daß ihr einziger megaskopischer Bestandteil der graulichweiße Feldspat ist.

Die *Bindesubstanz* ist ganz umkristallisiert und etwas verquarzt. In den meisten Gesteinen besteht sie herrschend aus Serizit, Quarz und Feldspat; es gibt aber auch solche Gesteine, in welchen der Feldspatflaum (der noch schwächer lichtbrechend ist als der Kanadabalsam) in der Grundmasse vorwiegend herrscht, neben welchen ziemlich viel Quarz und wenig Serizit vorhanden ist. Das Eisenerz ist im ganzen genommen wenig, seine Menge ist aber in feinen Schichten abwechselnd. In der Bindesubstanz befindet sich auch ein wenig Chlorit, hauptsächlich als sehr fein verteilte Farbsubstanz. Stellenweise erscheint in einzelnen Schichten auch der Calcit, und zwar in länglichen, schlanken Kristallen (nach der Länge bald positiv, bald negativ), welche einander unter einem schiefen Winkel kreuzen. Die Gesteine des Anfangs der Reihe sind besonders stark verquarzt.

Die Feldspateinsprenglinge sind im allgemeinen stark umgeformt, an manchen Stellen auch chemisch stark umgeändert. Überall sind aber auch bestimmbar frische Stücke und Kristalle vorhanden, welche lauter Plagioklase aus der *Oligoklas*-reihe (Ab_{82} — Ab_{70}) sind. In einigen Gesteinen kommt auf der Südgrenze auch *Andesinoligoklas* vor. Sie sind immer Karlsbader und aus wenigen Individuen bestehende Albitzwillinge, seltener sind sie Periklinviellinge, aber ich habe auch Manebacher Zwillinge beobachtet. Die Umänderung ist hauptsächlich quarzisch und serizitisch. Einzelne Feldspatbruchstücke sind auch nachträglich infolge der dynamischen Wirkungen in Stücke zerbrochen und die einzelnen Stücke werden von einer feinen Quarzsubstanz oder von Serizit zusammengekittet. Die einzelnen Teile haben sich oft von einander verworfen. Mancher Tuff enthält nur sehr feines Feldspatgebrösel, welches stark serizitisch ist, obzwar die Bindesubstanz in diesen Gesteinen nur sehr wenig serizitisch zu sein pflegt.

Auf das primäre Mineral der wenigen Chloritaggregaten und Pseudomorphosen kann man kaum folgern, aber die Gestalt erinnert am besten an die lamellige Form (Biotit?); in

den ausfüllenden starke Farben und Farbenänderung zeigenden Penninaggregaten ist das Eisenerz und der unreine Titanit von kleiner Menge, aber der Quarz vermehrt sich manchmal sehr. Aus einigen solchen Pseudomorphosen gehen dünne und kurze Streifen aus, deren Substanz gelblichbraun oder braun gefärbter Weißglimmer und Limonit ist. Porphyrisches Eisenerz ist wenig vorhanden: limonitischer *Magnetit* ohne Titanitausscheidung. Titanitische Ausscheidung ist nur in kleinen Mengen nur in der Bindesubstanz und in den chloritischen Pseudomorphosen zu finden. Die übrigen Mineralien wurden bereits auch bei den vorigen erwähnt.

Der Tuff schließt an dem Südrand und nahe dazu ziemlich viele kleine Agglomerate in sich, welche immer abgeplattet sind. Meist bestehen sie aus identischem Material mit dem einschließenden Tuff, ihre Umänderung ist ebenfalls eine solche, so, daß ihre Grenzen häufig verwaschen sind und nur dann bestimmt unterschieden werden können, wenn sie eine andere Färbung besitzen. Unter den Agglomeraten gibt es aber auch *Schlackenbrocken*, stark aufgeblasene schaumige *Bimssteinstücke*, deren Poren meist von Quarz ausgefüllt werden.

Im frischesten, agglomeratfreien, etwas verquarzten analysierten Plagiophyrituff (von der Mitte der Serie) beträgt die Bindesubstanz 88%, der Feldspateinsprengling 9%, größere Chloritpseudomorphose und Aggregat 1%, porphyrischer Magnetit und sonstige Mineralien 2%. Sein spezifisches Gewicht beträgt: 2.680.

Orig. Analyse :	OSANN'S Werte :		NIGGLI'S Werte :	Amerikanische Werte :
SiO ₂ . . 64.20	s . . . 71.95	S . . 23.5	si . 251	qu . . 17.77
TiO ₂ . . 1.35	A . . . 7.07	Al . 3.5	qz + 49	or . . 9.12
Al ₂ O ₃ . 16.98	C . . . 3.00	F . 3	al . 39.5	ab . . 47.42
Fe ₂ O ₃ . 1.98	F . . . 6.88		fm . 24.5	an . . 11.50
FeO . . 2.68	a . . . 12.5	Al . 15.5	c . 10.5	hy . . 5.24
MnO . . 0.05	c . . . 5.5	C . . 4.5	alk 25.5	mt . . 2.88
MgO . . 1.64	f . . . 12	Alk . 10	k . . 15	ilm . . 2.57
CaO . . 2.54	n . . . 8.4		mg . 39	ap . . 0.40
Na ₂ O . . 5.61	Reihe . α	NK . 8.4	Schn ³ / ₄	C . . . 1.85
K ₂ O . . 1.54	A ₆ C ₂ F . 55.30	MC . 4.7		1.4.2.4.
P ₂ O ₅ . . 0.17	k . . . 1.30		ck . . 28	
+ H ₂ O . . 1.79			cn . . 31	
- H ₂ O . . 0.12	BECKE'S	ξ η ξ ϑ ₀₁₁		
100.65	Werte :	65 50 36 7.8		

Die Umänderung beweist die große Menge des Normquarzes, den Tonerdeüberschuß und das, daß zur Bildung des femischen Minerals gar kein Kalkoxyd verblieben ist, aber der Eisenoxyd kann den MgO auch nur wenigenteils binden. Mit den in den chemischen Systemen befindlichen verwandten Gesteinen verglichen, müssen wir darauf folgern, daß der Vorgang der Verquarzung hauptsächlich die Wegführung des Kalkoxyds verursachte, obzwar auch die Alkalimenge geringer ist als in den verwandten Gesteinen, also wir müssen auch mit der Wegführung eines gewissen Teiles der Alkalien rechnen. Auf Grund der Berechnungsdaten fällt er bei OSANN mit Andesit (Hypersthenandesit, Santorin) beinahe genau überein, während er bei NIGGLI zwischen den Mittelwerten des plagioklasgranitischen und natronsyenitischen Magmas beiläufig in der Mitte steht; im plagioklasgranitischen Magma aber fällt er mit dem Santoriner Hypersthenandesit ganz gut zusammen. Auch im natronsyenitischen Magma zeigt er mit einem Andesite (Sepulchre Mt.) eine nahe Verwandtschaft.

*

Wenn wir die Ergebnisse mit einigen Worten zusammenfassen wollen, müssen wir folgendes erwähnen:

Die Glieder der zwei Haupttypen: die Plagiophyre und Pyroxenporphyrite, sowie ihre Arten und Abarten, wechseln so miteinander und ihren Tuffschichten ab, daß es sicher scheint, da jener rheoklasmatische Vulkan, welchem diese Gesteine entstammen, abwechselnd saurere und basischere Laven und diesen entsprechende vulkanische Lockerprodukte hervorbrachte.

Die sich ausgebildeten Gesteine stehen trotz ihrer mannigfachen Ausbildung auch chemisch ziemlich nahe zu einander. Wenn wir die Daten der Originalanalysen nehmen, aber von den stärker umgeänderten, besonders von den verquarzten Gliedern absehen, gewinnen wir folgendes Bild: der Kieselsäuregehalt wechselt zwischen 64 und 49% ab; die zwei extremen Glieder sind ein Quarzplagiophyrit und ein Pyroxenporphyrituff. Die Summe der Eisen- und Mg-Oxyde schwankt zwischen 7 und 12%, also sie ist auch im Durchschnitt genügend groß. Die Menge der Alkalien bewegt sich zwischen 8—4% und zwar so, daß die durchschnittliche Menge des Kali-

oxyds um 1% ist, aber sich in den serizitisierenden Gesteinen auch bis 3% erhebt. In den frischeren Gesteinen herrscht der Natronoxyd meistens überwiegend über dem Kalioxyd vor.

Die Wirkung des einseitigen Drucks ist allgemein und hat überall ziemlich starke oder eben sehr starke Spuren hinter sich gelassen. Die gänzliche Auswalzung ist aber nur sporadisch. Es ist sicher, daß dieser starke gerichtete Druck nicht nur eine umformende, sondern auch eine chemisch umändernde Wirkung besaß, obzwar wir einen großen Teil der chemischen Umänderungen natürlich der Wirkung der mit den emporgedruckenen Gasen und Lösungen in die Gesteine hineingelangten Stoffe zuschreiben müssen. Die Quarzitgänge zeigen die dynamischen Einwirkungen am besten, was dem van Hise'schen Prinzip entspricht.

Unter den chemischen Umänderungsweisen sind die Serizitisierung und die Verkalkung allgemeine Erscheinungen. Ebenfalls so, aber in einem viel geringeren Maßstab ist die Chloritisierung, welche die feinschen Mineralien beinahe ausnahmslos umgeändert hat, aber die Gesteine selbst nur in geringerem Maße mit von aussen stammenden Stoffen füllte. Die Verquarzung tritt in dem nördlichen Teile nur sporadisch auf, aber von der dritten Gesteinsreihe angefangen, wird sie gegen Süden immer allgemeiner. Die Verquarzung hat in der ganzen Gesteinsmasse die stärkste Umänderung hervorgerufen und verdeckte sogar oft die Wirkung der früheren Umwandlungen, so, dass sie die früher gebildeten Umänderungsprodukte fast ganz oder vielleicht stellenweise ganz von ihrer Stelle verdrängt hat. Hier und da hat sie sogar die ursprüngliche Struktur des Gesteins verwaschen, im Gegensatz zu den übrigen Umänderungsarten, bei welchen die ursprüngliche Struktur immer treu verblieben ist. Die Magnetitisierung ist überall nur sporadisch und immer nur teilweise. Die Bildung des Albits, Pyrits, Epidots, Kaolinitis u. s. w. ist mit den übrigen großzügigen Umänderungen zusammen immer nur als eine untergeordnete, begleitende Erscheinung aufgetreten. Die einzelnen Umänderungsarten sind mit einander in der engsten Verbindung. Auch das ist zweifellos, daß ein und derselbe Stoff sich auch auf mehrere Arten bilden kann, z. B. der Calcit durch Einschmelzung, Zersetzung, Einsickerung aus thermalen Lösungen u. s. w.

Die Bestimmung des Ganges der magmatischen Differenzierung kann auf Grund der mir zu Gebote stehenden Daten noch nicht ganz pünktlich sein. Auf Grund der Analysen der frischesten und hauptsächlich der weniger serizitischen und durchaus nicht verquarzten Gesteinen kann man zwar ein ziemlich gefälliges Differentiationsdiagramm aufstellen, ob aber dies der Wahrheit auch entspricht, kann noch teils infolge der Unzulänglichkeit meiner bis jetzt gesammelten Angaben, teils infolge des umgeänderten Zustandes der bis jetzt untersuchten Gesteine, wenigstens zweifelhaft sein. So verschiebe ich die Besprechung des Problems der magmatischen Spaltung auf jene Zeit, wann ich den Aufbau und die Zusammensetzung des ganzen Lillafüreder Tals besprechen werde.

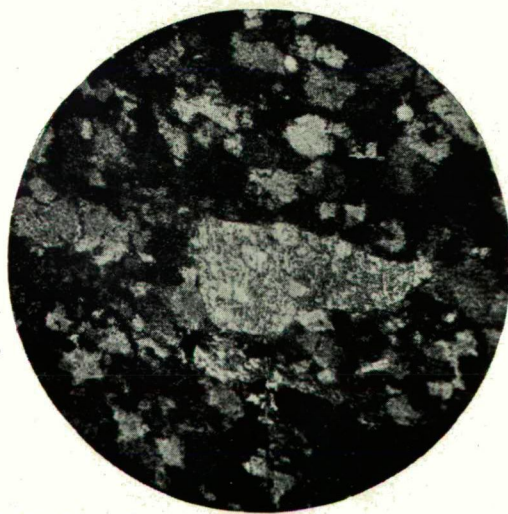
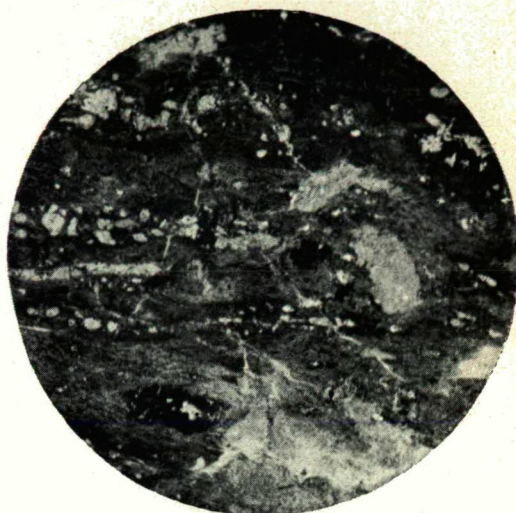
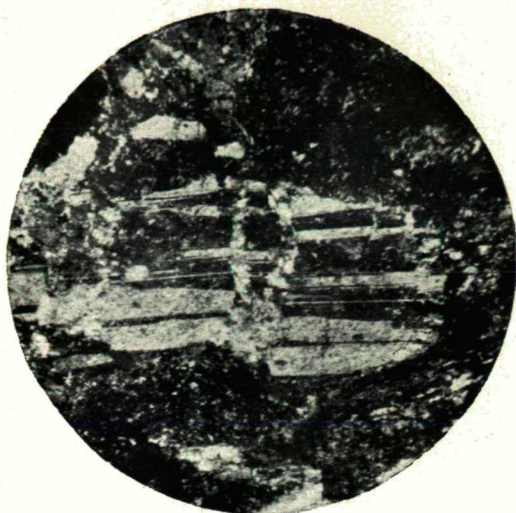
Tafelerklärung.

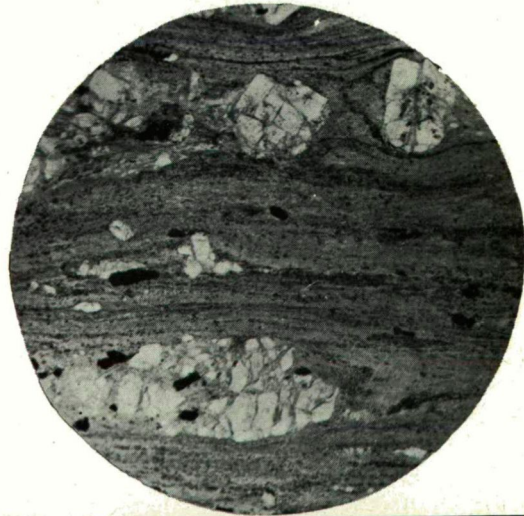
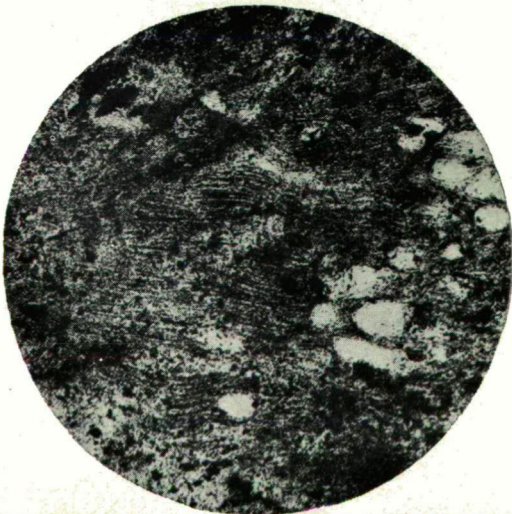
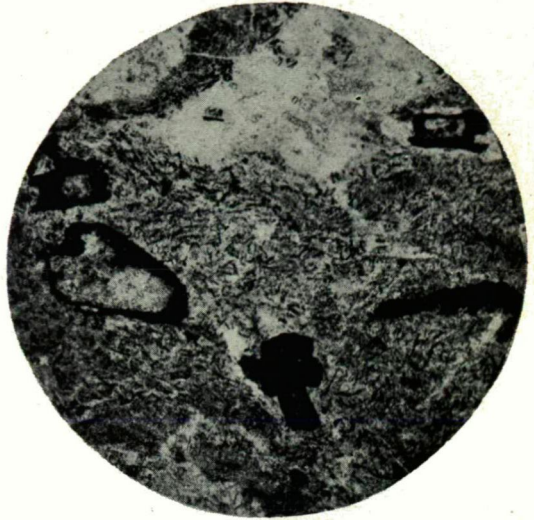
II. Tafel.

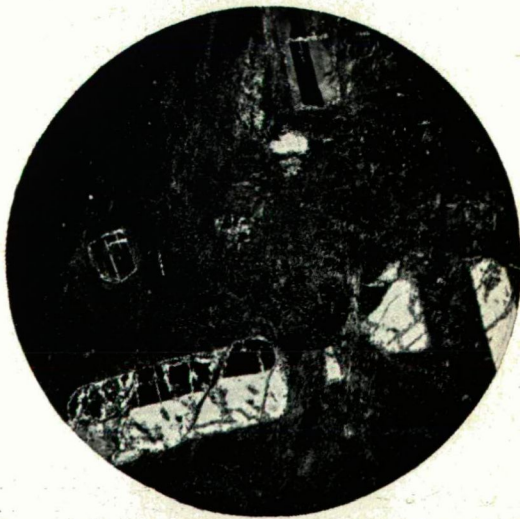
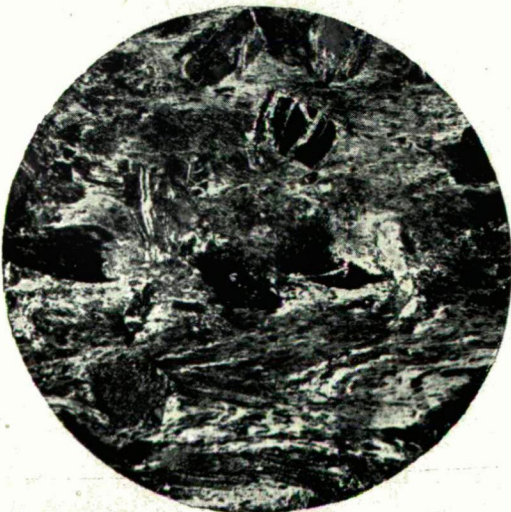
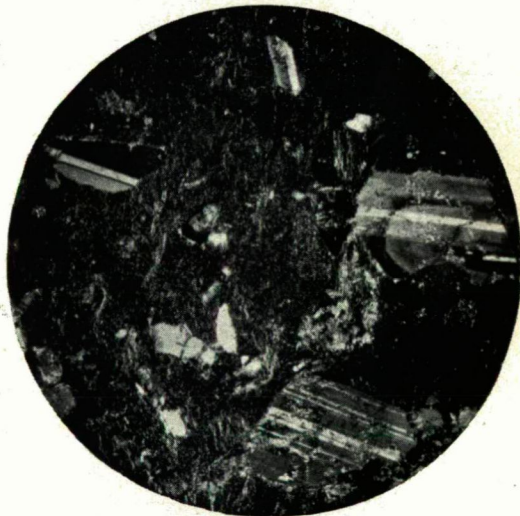
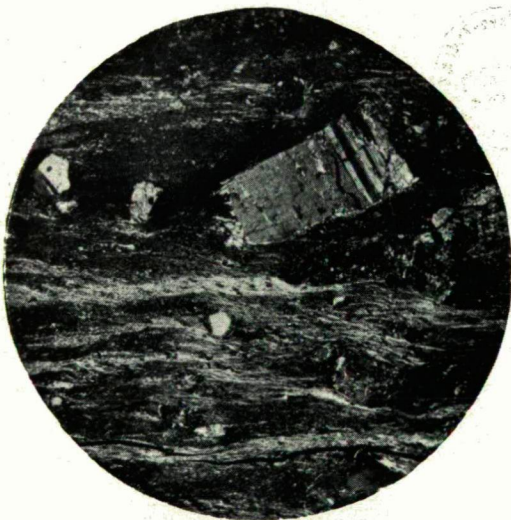
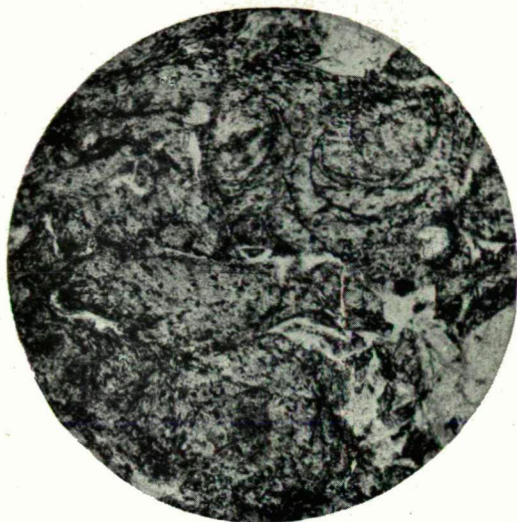
1. Plagiophyrit, II. Zone, 3. Serie. Ein zerbrochenes und mit Calcit zusammenge kittetes Plagioklaskristall. Unter gekreuzten Nicols, 35-fache Vergrößerung.
2. Fluidale Plagiophyritlava, IV. Zone, 3. Serie. Poröse Glasschliere. 1 Nic. 25 X.
3. Plagiophyrituff, II. Zone, 4. Serie. Zerplatzungsbruchstücke von Plagioklasen. + Nicol: 71 X.
4. Plagiophyrit, II. Zone, 7. Serie. An Eisenerz—Kristallskeletten reiche Grundmasse. 1 Nic. 76 X.
5. Plagiophyrit, IV. Zone, 5. Serie. In myrmekitischer Grundmasse myrmekitisch umgeänderter Oligoklaseinsprengling. + Nic. 57 X.
6. Plagiophyrit, IV. Zone, 2. Serie. Teil aus der myrmekitischen Grundmasse. + Nic. 130 X.

III. Tafel.

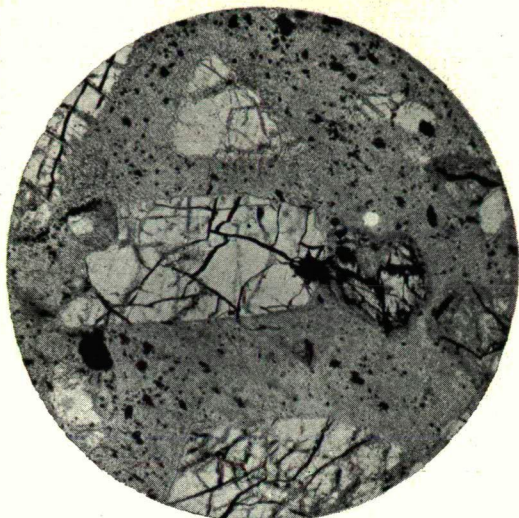
1. Amphibolplagiophyrit, III. Zone, 6. Serie. Pseudomorphosen korrodierter Amphibolkristalle in an Eisenerz armen eutaxitischem Gestein. 1 Nic. 16 X.
2. Amphibolplagiophyrit, II. Zone, 1 Serie. Amphibolpseudomorphosen in an Eisenerz reicher Grundmasse. 1 Nic. 44 X.
3. Plagiophyrit, IV. Zone, 1 Serie. Magnetitaderige Oligoklasandesine in vererzendem Gesteine. 1 Nic. 44 X.
4. Plagiophyrit—Mandelstein, IV. Zone, 3. Serie. Kleine Plagioklase und Mandeln in der feinen glasfaserigen fluidalen Grundmasse. 1 Nic. 35 X.
5. Brekziöser Plagiophyrit, IV. Zone, 6. Serie. Bimssteinstück. 1 Nic. 125 X.



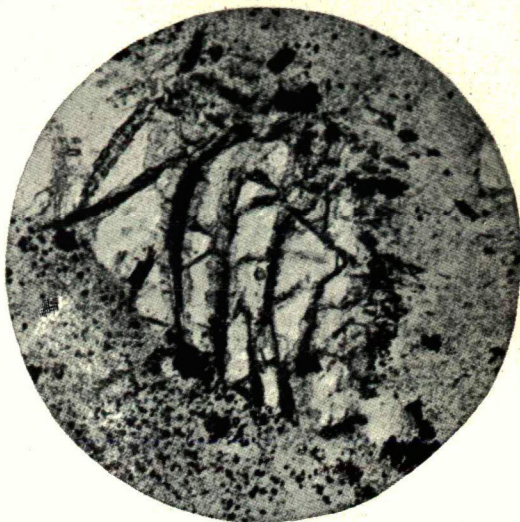




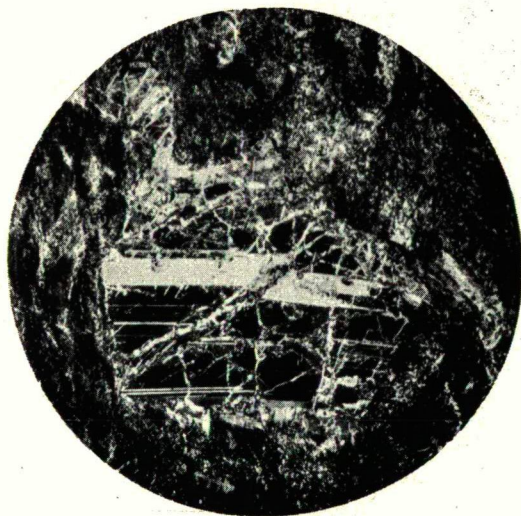
1



2



3



5



6. Pyroxenporphyrit, V. Zone, 1. Serie. Stark gepreßte fluidale Struktur. 1 Nic. 19 X.

IV. Tafel.

1. Pyroxenporphyritpechstein, III. Zone, 3. Serie. Perlitische Struktur. 1 Nic. 50 X.

2. Pyroxenporphyrit—Mandelstein III. Zone, dritte Serie. Mannigfaltig geformte Mandeln 1 Nic. 18 X.

3. Pyroxenporphyrituff, III. Zone, 7. Serie. In zu Serizit umgeänderter blätteriger Bindesubstanz frische basische Andesin-Bruchstücke. + Nic. 30 X.

4. Pyroxenporphyrituff, III. Zone, 2. Serie. Frische Labradorandesinbruchstücke in serizitischem Aschentuff. + Nic. 32 X.

5. Ampibolpyroxenporphyrituff, III. Zone, 8. Serie. In zu Serizit gewordener verrunzelter Bindemasse Plagioklas, Amphibol und Pyroxenbruchstücke. Die Letzteren sind chloritische Pseudomorphosen, der Plagioklas ist ein nur wenig serizitischer Labradorandesin. + Nic. 18 X.

6. Pyroxenporphyrit, V. Zone, 1. Serie. Serizitisierende Labradorandesine. + Nic. 18 X.

V. Tafel.

1. Pyroxenporphyrit, III. Zone, 3. Serie. Aus sekundären Magnetitkörnern ausgehende Magnetitadern in Pyroxen und in Labradorandesin. 1 Nic. 36 X.

2. Pyroxenporphyrit, V. Zone, 1. Serie. Magnetitaderiger Labradorandesin. 1 Nic. 80 X.

3. Pyroxenporphyrit, III. Zone, 1. Serie. Entzweigebrochener und mit Serizit zusammengekitteter Labrador. + Nic. 36 X.

4. Quarzitgang in Plagiophyrituff, II. Zone, 4. Serie. Kataklastischer Quarz. + Nic. 33 X.

5. Quarzitgang aus Pyroxenporphyrit, III. Zone, 3. Serie. Streifige Quarzkörner. + Nic. 124 X.

6. Dasselbe. Im streifigen Quarz sind auch sich kreuzende Zwillingsstreifen blaß sichtbar. + Nic. 87 X.

Die Untersuchungen sind mit den Apparaten und Instrumenten des **Rockefeller Fonds** durchgeführt.

Über die Ursachen der Farbenänderungen der Kobaltosalze in Neutralsalzlösungen.

Von A. v. KISS und M. GESZNER.

Die Gesetzmässigkeiten der Neutralsalzwirkung können leichter aufgeklärt werden, wenn auch die optischen Eigenschaften von starken Elektrolyten einer Untersuchung herangezogen werden. Aus dem Grunde wurden die Absorptionsspektren von Kobalt-, Kupfer- und Nickelsalzen in dem sichtbaren Gebiete in konzentrierten Lösungen von verschiedenen Neutralsalzen, Säuren, Basen und Nichteлектроlyten aufgenommen. Bei Kobaltosalzen sind die Vorversuche so weit fortgeschritten, dass deren Besprechung an der Stelle sein wird. Mit den genannten Salzen sind weitere Untersuchungen so in dem sichtbaren, als auch im ultravioletten Gebiete des Spektrums im Gange. Diese Messungen werden noch ergänzt mit elektromotorischen Kraftmessungen an entsprechend aufgebauten Galvanelementen. Über die Resultate dieser Arbeiten wird demnächst berichtet.

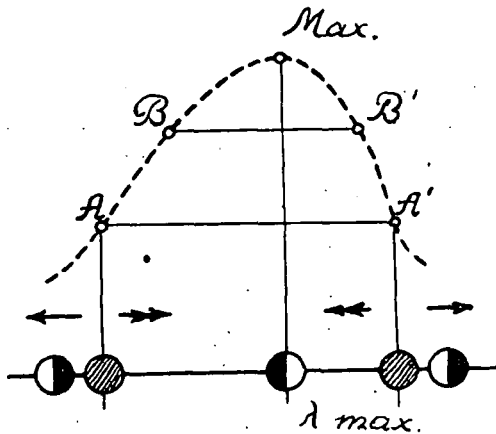
Die experimentelle Einrichtung und die Messmethode.

Wie Halban und Ebert¹ gezeigt haben, werden die Extinktionskoeffizienten von starken Elektrolyten von Neutralsalzen in den verschiedenen Spektralbereichen in ausserordentlich verschiedenem Maasse beeinflusst. So müssten die Absorptionskurven der untersuchten Lösungen in dem ganzen gut sichtbaren Gebiete von 430—450 m μ bis 715—720 m μ aufgenommen werden. Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten wurde ein König-Martens-Grünbaum Spektralphotometer mit grossem Beleuchtungsapparat der Firma F. Schmidt und Haensch Berlin benützt.²

¹ H. v. Halban und L. Ebert, Z. phys. Chem. 112 (1924) 321.

² Die Beschreibung des Apparates siehe bei F. F. Martens und F. Grünbaum, Ann. d. Phys. 12 (1903) 984. F. Grünbaum, Ann. d. Phys. 12 (1903) 1004.

Bei der Bestimmung der Absorptionsmaxima und Minima wurde nicht üblicher Weise verfahren, d. h. in der Umgebung der Maxima und Minima wurden die Bestimmungen nicht gehäuft, sondern die folgende Methode verwendet. Nach Justierung des Apparates³ wurden in die Küvettenhälter die Absorptionsröhren (rechts Messende-, links Vergleichslösung) eingesetzt. Mit der Mikrometerschraube der Wellenlängentrommel wurde der Apparat an eine Wellenlänge, die in der



Umgebung des bestimmenden Maximums liegt, eingestellt. Dann werden in der ersten Quadrante durch Drehung des Okularnickols die beiden Gesichtsfelder auf gleiche Beleuchtung eingestellt. Jetzt sind wir in dem Punkte A bzw. A' der Absorptionskurve. Ohne den Wert der Extinktionskoeffizienten zu bestimmen, wird die Wellenlängentrommel etwas verdreht. Wenn dabei zum Absorptionsmaximum genähert wird, verdunkelt sich das linke Gesichtsfeld. Wenn die Wellenlängentrommel vorsichtig in dieser Richtung weiter gedreht wird, erreicht man wieder, dass die beiden Gesichtsfelder gleichmässig beleuchtet werden. (Die Stellen A' bzw. A der Absorptionskurve.) Die Punkte A und A' der Absorptionskurve sind Stellen von gleicher Extinktion. Der Extinktionskoeffizient braucht auch jetzt nicht bestimmt werden. Durch Verdrehen des Okularnickols wird eine kleinere Extinktion eingestellt. Dreht man die Wellenlängentrommel in entgegengesetzter

³ F. F. Martens und F. Grünbaum, Ann. d. physik. 12 (1903) 984.

Richtung, als früher, erreicht man die zu dem Absorptionsmaximum näher liegenden Punkte B bzw. B'. Dies weiter fortgesetzt rücken die beiden Halbschattenstellen näher zueinander. Fallen die zwei Stellen zusammen, so wurde das Maximum erreicht. Jetzt wird durch wiederholte Einstellung die Lage des Maximums festgestellt und dann an dieser Stelle der Extinktionskoeffizient üblicher Weise⁴ bestimmt. Gleicher Weise kann auch die Lage eines Absorptionsminimums ermittelt werden.

Bei den rosa gefärbten Lösungen wurde immer das Absorptionsrohr von 25 cm benützt. Bei den blauen Lösungen, wenn die starke Absorption im Rot gemessen wurde, mussten auch kürzere Röhren benützt werden. Von den dadurch verursachten Fehler orientiert zu sein, wurde an der Übergangsstelle der Extinktionskoeffizient mit beiden Röhren bestimmt. Die Abweichungen lagen überall innerhalb der Versuchsfehler. Dadurch wurde an diesen Stellen die Gültigkeit des Lambertischen Gesetzes kontrolliert.

Beim Einlegen oder Wechseln der Röhren wurden unregelmässige Schwankungen in der Lichtabsorption beobachtet. So wurde mit dem Messen so lange gewartet, bis diese Störungen verschwanden.⁵

Die Breite des Eintrittspaltes variierte zwischen 0,05 und 0,2 mm. Die Breite des Okularspaltes war immer 0,5 mm. Die Einteilung der Trommel auf Wellenlängen wurde mit Helium- und Quecksilberlinien kalibriert.

Die Versuchsdaten wurden nach der Formel:

$$E = (\log t \alpha_1 - \log t \alpha_2) / cd$$

berechnet. Hier sind α_1 und α_2 die zwei Einstellungswinkel, c die molare Konzentration des Chromophors, d die Schichtdicke in cm, und E der molare Extinktionskoeffizient.

Es ist schwer die Genauigkeit der Messmethode allgemein anzugeben. Sie ist nämlich stark abhängig von den Spektralbereiche und von dem Grade der Absorption. Da erfahrungsgemäss die erreichbare Genauigkeit mit der Entfernung von dem für das Auge günstigsten Spektralgebiet rasch abnimmt, wurden an diesen Stellen Bestimmungen wiederholt

⁴ F. F. Martens und F. Grünbaum, Ann. d. Phys. 12 (1903) 984.

⁵ Siehe die betreffend B. F. Moore. Z. physik. Chem. 55 (1906) 673.

ausgeführt. Von der erreichten Genauigkeit können die Daten der Tabelle 1 einen Aufschluss geben.

Tabelle 1.

$m\mu$	E (1)	E (2)	Abw. %	$m\mu$	E (1)	E (2)	Abw. %
450	2,131	2,119	0,563	680	115,1	142,2	8,30
450	1,962	1,947	0,766	650	0,358	0,327	8,65
450	2,262	2,226	1,59	715	0,200	0,199	0,50
620	95,76	90,17	5,82				

Da uns keine temperierbare Absorptionsröhren zur Verfügung standen, wurden die Versuche bei Zimmertemperatur ($20^\circ \pm 3^\circ\text{C}$) ausgeführt. Wir haben uns mehreremale durch Kontrollversuche davon überzeugt, dass solche Temperaturschwankungen keine grösseren Fehler verursachen. Die Untersuchungen werden mit temperierbaren Trogen fortgesetzt.

Die Salze CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und CoSO_4 reinst Nickelfrei von Kahlbaum-Schering konnten ohne vorherige Reinigung benützt werden. Die Konzentrationen der benützten Cobaltsalzlösungen wurden analytisch kontrolliert. Die verwendeten Neutralsalze und Säuren waren p. a. Präparate von Merck und Kahlbaum-Schering, die auf Reinheit untersucht und genügend rein gefunden, bzw. entsprechender Weise gereinigt wurden. Zur Bereitung der Lösungen wurde aus Jenaer Glasgefäss nochmals destilliertes Wasser benützt. Die Lösungen wurden immer frisch bereitet und sehr sorgfältig filtriert.

Allgemeine Anmerkungen.

Wird eine vollständige elektrolytische Dissoziation angenommen, so sollte, das Absorptionsspektrum von Elektrolytlösungen eine reine additive Ioneneigenschaft sein.⁶ Von dem rein additiven Charakter des Spektrums sind aber aus folgenden Gründen Abweichungen zu beobachten.

Wegen ihren elektrischen Ladungen umhüllen sich die Ionen mit den Lösungsmittelmolekülen, d. h. die Ionen werden hydratisiert, bzw. solvatisiert. Diese Vorgänge ändern aber die Absorptionsspektren der Ionen. Es ist nämlich ohne weiteres anzunehmen, dass die hydratisierten, bzw. solvatisierten Ionen

⁶ Dabei wird das Absorptionsspektrum des Lösungsmittels vernachlässigt, was unter gewissen Versuchsbedingungen zulässig ist.

ein anderes Spektrum haben werden, als die vollständig dehydratisierten, bzw. desolvatisierten.⁷

Sind im Lösungsmittel auch Neutralsalze anwesend, so werden sich die entgegengesetzt geladenen Ionen der Neutralsalze um die Ionen des betreffenden Stoffes anhäufen. Die elektrostatischen Kräfte dieser Ionenhülle wirken deformierend an das zentrale Ion. Durch diese Wirkung, die als eine Art von Stark-Effekt aufgefasst werden kann, wird das Absorptionsspektrum des Chromophors geändert.⁸

In konzentrierten Lösungen werden die Ionen des absorbierenden Stoffes durch die Ionen der Neutralsalze teilweise dehydratiert, bzw. desolvatisiert. Dieser Vorgang verändert wieder das Absorptionsspektrum des Chromophors.

Wenn die relativen Dimensionen des Chromophorions und der Ionen der Neutralsalze es möglich machen, geht die Komplexbildung parallel mit der Dehydratation, bzw. Desolvatation. Auch die Komplexbildung verändert das Absorptionsspektrum des Chromophors.

Im Sinne des Gesagten können Neutralsalze das Absorptionsspektrum eines Ions verändern:

1. Durch den Stark-Effekt,
2. Durch Ionendeformation,
3. Durch Aenderung des Grades der Hydratation, bzw. der Solvatation.
4. Durch die Komplexbildung.

Da bei allen Ionen all diese Effekte gleichzeitig vorkommen können, so stösst man oft an sehr verwickelte Verhältnisse. Eine Aufgabe der jetzigen Arbeit ist diese Wirkungen nebeneinander nachzuweisen.

In verdünnten Lösungen sind die Absorptionsspektren von

⁷ Auf diese Frage kann der Vergleich der Absorptionsspektren desselben Stoffes im krystallisierten Zustand und in verschiedenen Lösungsmitteln einen Aufschluss geben. Der Stoff muss aber in fester Form in Ionengitter ohne krystallwasser vorliegen und in Lösungsmitteln soll der Grad der Hydratation, bzw. Solvatation, allgemein der Ionenzustand bekannt sein. Dabei wird die durch Ionendeformation verursachte Spektrumänderung im krystallinen Zustande, bzw. in den Lösungsmitteln vernachlässigt.

⁸ Siehe diesbetreffend, G. Scheibe und E. Lederle, Z. phys. Chem. (B.) 6 (1929) 287. Ber. deutsch Chem. Ges. 59 (1926) 1321. R. Samuel, A. Abdul Hafiz Khan und N. Ahmad, Z. phys. Chem. (B) 22 (1933) 431.

starken Elektrolyten unabhängig von der Ionenstärke der Lösung.⁹ Bei grösseren Konzentrationen ändern sich die Absorptionsspektren von starken Elektrolyten aus obenerwähnten Gründen.¹⁰

Bei der Ionenformation¹¹ und bei dem Stark-Effekt sollte das Aussehen des Spektrums im Wesentlichen nicht geändert werden.¹² Bei Konstitutionsänderungen des Chromophorions entstehen dagegen neue Spektren.¹³ Zur Feststellung der Konstitutionsänderung des Chromophorions dient die Methode des konstantbleibenden Schnittpunktes.¹⁴ Da die Spektren der vollständig dehydratisierten, bzw. desolvatisierten Ionen nicht bekannt sind, wird bei diesen Untersuchungen als Bezugszustand die stark verdünnte wässrige Lösung genommen.

In konzentrierten Lösungen von starken Elektrolyten,¹⁵ sollen der Theorie gemäss, verschiedene Stufen der Hydratation, der Solvatation, der Komplexbildung und der Ionenassoziation vorhanden sein. Bei der Deutung der Absorptionsspektren der Lösungen von starken Elektrolyten wird aber von den Chemikern angenommen, dass die Ionen nach gewissen Koordinationszahlen hydratiert, solvatisiert, bzw. zu Komplexen vereint sind. Diese Auffassung hat bis jetzt gute Dienste geleistet. Sie wird auch unseren Betrachtungen zu Grunde gelegt. Man darf aber nicht verschweigen, dass gerade Absorptionmessungen gezeigt haben, dass die Assoziationen von Alkali- und Erdalkalihalogenuiden in wässrigen Lösungen, zu-

⁹ N. Bjerrum, Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter 4 (1906) 1. A. Hantzsch, und seine Mitarbeitern, Ber. deutsch. Chem. Ges. 39 (1906) 3080, 4150. 41 (1908) 1216, 4328. Z. phys. Chem. 63 (1908) 367. Z. Elektrochem. 18 (1912) 470.

¹⁰ H. v. Halban und seine Mitarbeitern, Z. phys. Chem. 112 (1924) 321, 120 (1926) 286. 132 (1928) 401, 433. Z. Elektrochem. 34 (1928) 489. G. Scheibe, Z. Elektrochem. 34 (1928) 497. A. Hantzsch und seine Mitarbeiter, Ber. deutsch. Chem. Ges. 58 (1925) 941. 59 (1926) 1106.

¹¹ Die Grundgedanken der Theorie siehe K. Fajans und G. Jos. Z. f. Phys. 23 (1924) 1.

¹² G. Scheibe und E. Lederle, Z. phys. Chem. (B). 6 (1929) 287. R. Samuel und seine Mitarbeiter, Z. phys. Chem. (B). 22 (1933) 431.

¹³ H. v. Halban, Z. Elektrochem. 29 (1923) 436. A. Hantzsch, Z. Elektrochem. 18 (1912) 470.

¹⁴ F. Weigert, Optische Methoden der Chemie, Leipzig, 1927, S. 185.

¹⁵ H. Falkenhagen, Elektrolyte, Leipzig, 1932.

folge interionischer Kräfte, im Sinne von Bjerrum als Schwarmbildung zu deuten sind.¹⁶

Die Besprechung der Versuchsdaten.

Um von den oben besprochenen Wirkungen ein Bild zu haben, wurden die molaren Extinktionskoeffizienten von CoCl_2 in Wasser und in verschiedenen konzentrierten HCl , LiCl , NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 , ZnCl_2 , HNO_3 , KNO_3 , NaNO_3 , H_4NNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, H_2SO_4 , Na_2SO_4 , NaClO_3 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen, im ganzen sichtbaren Gebiete des Spektrums, bestimmt. Aus später ersichtlichen Gründen wurden die gleichen Messungen bei CoSO_4 in Wasser und in H_2SO_4 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen weiterhin bei $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in Wasser und in HNO_3 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen ausgeführt. Die vorliegenden Versuchsdaten von früheren Forschern werden zur Kontrolle unserer Arbeit herangezogen.¹⁷ Die molaren Extinktionskoeffizienten (E) sind in den Tabellen 2—8 zusammengestellt. Um Raum zu sparen wurden die Versuchsdaten so gruppiert, dass solche Versuche bei welchen die gleiche Anzahl von Messungen vorliegen, in einer Tabelle vereinigt wurden. Die in obenerwähnter Weise bestimmten Maxima (erste und zweite Reihe) und Minima (dritte Reihe) sind in der Tabelle 9 zu finden. Die durch graphische Interpolation erhaltenen Werte sind in Klammern eingesetzt. Die $\log E$ -Werte sind in den Figuren 1—13 wiedergegeben.

Die Tabelle 2 enthält die E -Werte von 0,1 und 0,01 mol. CoCl_2 in reinem Wasser als Lösungsmittel. Wie ersichtlich, kommen grössere Abweichungen nur im roten Gebiete vor.

¹⁶ H. Fromhertz und W. Menschik, Z. phys. Chem. B. 7 (1930) 439. H. Diamond und H. Fromhertz, Z. phys. Chem. B. 9 (1930) 289.

¹⁷ Bei den von verschiedenen Forschern ausgeführten Versuchen sind die Konzentrationen des Chromophors verschieden. Da das Beersche Gesetz in Salzlösungen ungültig ist, können diese Versuchsdaten miteinander schwer verglichen werden. Weiterhin stehen uns einige dieser Arbeiten nur in Referaten zur Verfügung. In diesen Referaten sind aber oft nur die Extinktionskoeffizienten ohne Konzentrations- und Schichtdickenwerte angegeben. So ist uns die Berechnung der molaren Extinktionskoeffizienten nicht möglich. Aus dem angeführten Gründen werden wir mindestens die wichtigsten Messungen bei gleichen Konzentrationen des Chromophors wiederholen. Nach Abschluss dieser Arbeit möchten wir an diese Frage noch zurückkommen.

Hier werden aber die Messungen wegen der geringen Absorption zu ungenau. In den anderen Gebieten bestätigen die Ver-

Tabelle 2.

CoCl₂ gelöst in Wasser.

in A.	0,01 m.	0,10 m.	Abw. ‰	in A.	0,01 m.	0,10 m.	Abw. ‰
4500	2,22	2,12	9,00	5900	0,459	0,445	3,04
4600	—	2,83	—	6000	—	0,365	—
4700	3,36	3,29	2,10	6100	0,409	0,388	5,14
4800	3,63	3,67	1,10	6200	—	0,322	—
4900	4,08	4,05	0,90	6300	0,415	0,307	1,93
5000	4,51	4,53	0,44	6400	0,359	0,340	5,65
5100	4,81	4,74	1,46	6500	0,327	0,291	10,1
5200	4,61	4,65	0,87	6600	0,365	—	—
5300	4,05	3,96	2,22	6700	0,311	—	—
5400	—	3,03	—	6800	0,264	—	—
5500	2,14	2,08	2,80	6900	0,239	—	—
5600	—	1,36	—	7000	0,194	—	—
5700	0,836	0,860	2,80	7150	0,199	—	—
5800	—	0,532	—				

Tabelle 3.

CoCl₂ = 0,01 mol. Lösungsmittel: No 1 1,0 n. KNO₃, No 2 2,5 n. KNO₃, No 3 1,0 n. Na₂SO₄, No 4 2,5 n. Na₂SO₄, No 5 1,0 n. KCl, No 6 2,5 n. KCl, No 7 2,5 n. CaCl₂.

in A.	No 1.	No 2.	No 3.	No 4.	No 5.	No 6.	No 7.
4500	2,16	2,53	2,28	2,64	2,15	2,43	2,39
4700	3,36	3,71	3,44	3,79	3,36	3,72	2,48
4900	4,13	4,46	4,25	4,64	4,16	4,68	—
5000	4,55	5,01	4,66	5,11	4,60	5,19	5,31
5100	4,84	5,31	4,91	5,53	4,88	5,53	5,48
5200	4,57	5,10	4,72	5,32	4,74	5,44	4,62
5300	3,87	4,45	4,06	4,67	4,01	4,82	—
5500	2,03	2,46	2,08	2,19	2,11	2,72	2,55

suchsdaten die Gültigkeit des Beer-Lambertischen Gesetzes. Diese Versuchsdaten zeigen auch die Genauigkeit der Messmethode. Die logE-Werte von 0,01 mol. CoCl₂-Lösung wurden

in allen Figuren punktiert eingezeichnet. Dies dient als Vergleichsspektrum bei den übrigen Lösungen.

Tabelle 4.

$\text{CoCl}_2 = 0,01$ mol. Lösungsmittel : No 1 2,5 n $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, No 2 5,0 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, No 3 6,8 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, No 4 2,5 n. NaCl , No 5 5,0 n. NaCl , No 6 5,0 n. CaCl_2 , No 7 7,5 n. CaCl_2 .

in A.	No 1.	No 2.	No 3.	No 4.	No 5.	No 6.	No 7.
4500	3,03	3,84	4,91	2,44	2,84	2,27	2,53
4700	4,16	5,02	6,03	3,70	4,47	3,91	3,74
5000	5,32	6,24	7,42	5,12	6,41	5,76	5,11
5100	5,57	6,47	6,74	5,36	6,95	6,25	5,46
5200	5,12	6,16	6,75	5,19	7,07	6,25	5,34
5500	2,26	2,87	3,69	2,66	4,15	3,52	2,57
6000	0,475	0,891	1,61	0,360	0,879	0,346	0,411
6500	0,359	0,694	0,996		0,754		0,308
6800	0,242	0,483	0,572		0,756		0,227
7150	0,131	0,373	0,370		0,338		0,122

Tabelle 5.

$\text{CoCl}_2 = 0,01$ mol. Lösungsmittel : No 1 7,5 n. CaCl_2 , No 2 8,0 n. CaCl_2 , No 3 8,5 n. CaCl_2 , No 4 9,0 n. CaCl_2 , No 5 6,0 n. NaNO_3 , No 6 6,0 n. H_4NNO_3 , No 7 5,0 n. NaClO_3 .

in A.	No 1.	No 2.	No 3.	No 4.	No 5.	No 6.	No 7.
4500	2,41	2,97	2,89	2,78	3,35	2,94	3,68
4700	4,86	5,12	—	—	—	—	—
4900	6,73	7,23	7,62	7,39	4,96	5,43	5,39
5100	8,38	8,95	—	—	—	—	—
5300	9,26	9,84	10,64	11,06	5,07	4,76	5,14
5500	6,73	7,46	—	—	—	—	—
5700	4,15	5,19	6,54	7,94	1,57	1,34	1,80
5900	2,93	4,69	6,79	11,33	1,02	0,880	1,35
6100	5,34	10,69	—	—	—	—	—
6300	7,56	14,93	25,74	43,60	0,992	0,785	1,20
6500	8,79	17,37	—	—	—	—	—
6700	11,08	21,36	38,44	72,35	0,803	0,641	1,05
6900	10,27	22,07	39,89	75,53	0,650	0,561	0,911
7150	4,29	35,70	16,90	28,71	0,489	0,413	0,815

Tabelle 6.

No 1. 0,01 mol. $\text{CoCl}_2 + 10,0$ n. CaCl_2 . No 2. 0,01 mol $\text{CoCl}_2 + 10,0$ n. LiCl . No 3. 0,01 mol. $\text{CoCl}_2 + 8,0$ n. $\text{Mg}(\text{Cl})_2$. No 4. 0,01 mol. $\text{CoCl} + 8,24$ n. ZnCl_2 . No 5. 0,01 mol. $\text{CoCl}_2 + 6,0$ n. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

in A.	No 1.	No 2.	No 3.	No 4.	No 5.
4500	—	5,89	3,13	3,53	4,20
4600	2,59	—	—	—	—
4800	4,71	—	6,30	5,09	4,82
5000	7,74	12,09	8,77	5,97	6,00
5200	10,31	—	10,47	6,12	5,59
5400	11,16	—	—	—	—
5600	10,63	12,01	7,87	2,47	1,72
5800	13,21	15,58	—	—	—
6000	41,31	42,17	21,68	0,989	0,543
6200	95,76	156,9	—	—	—
6400	98,46	196,2	—	—	—
6600	141,5	316,3	83,99	0,744	0,429
6700	154,6	—	—	—	—
6800	155,1	331,9	84,86	0,633	0,328
7000	129,2	—	—	—	—
7150	57,13	50,35	22,03	0,468	0,237
7200	25,22	—	—	—	—

Tabelle 7.

No 1 0,01 mol. $\text{CoCl}_2 + 25,0$ n. H_2SO_4 . No 2 0,01 mol. $\text{CoCl}_2 + 10,0$ n. HNO_3 . No 3 0,01 mol. $\text{CoSO}_4 + 10,0$ n. H_2SO_4 . No 4 0,01 mol. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 10,0$ n. HNO_3 . No 5 0,01 mol. $\text{CoSO}_4 + 6,5$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. No 6 0,01 mol. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6,5$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

in A.	No 1.	No 2.	No 3.	No 4.	No 5.	No 6.
4500	2,49	3,25	1,77	3,49	14,11	12,81
4700	4,80	5,35	3,16	4,85	—	11,97
5000	7,09	6,37	4,70	6,26	17,63	17,15
5100	7,97	6,92	—	—	21,18	20,80
5200	8,49	6,50	4,92	6,28	26,19	25,65
5500	6,61	3,11	2,16	3,19	54,59	50,98
6000	1,21	0,561	0,272	—	126,9	122,7
6500	0,701	0,408	0,212	—	175,4	162,3
6800	0,723	0,344	0,084	—	172,8	159,6
7150	0,655	0,187	—	—	119,6	110,0

Tabelle 8.

No 1	0,01 mol. CoSO_4 .		
No 2	0,01 mol. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.		
in A.	No 1.	No 2.	Abw. %
4500	2,23	2,17	2,76
4700	3,39	3,25	4,32
5000	4,72	4,39	7,53
5200	4,76	4,41	7,95
5500	2,07	1,94	6,71
6000	0,342	0,342	—
6100	0,406	0,412	1,46
6300	0,400	0,411	2,67
6500	0,329	0,357	7,85
6800	0,255	0,270	5,56

Die Tabelle 8 enthält die E-Werte von 0,01 mol. CoSO_4 - und $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen. Wie ersichtlich findet man wieder nur in dem Roten gebiete Abweichungen. So kann behauptet werden, dass die Absorptionsspektren von 0,01 mol. CoCl_2 , CoSO_4 und $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen praktisch identisch sind. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Versuchsdaten von früheren Forschern.¹⁸

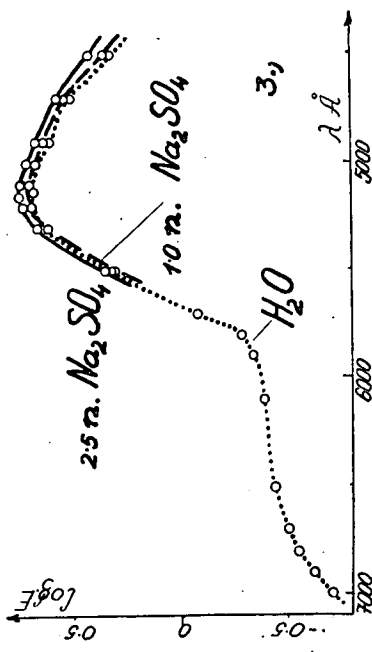
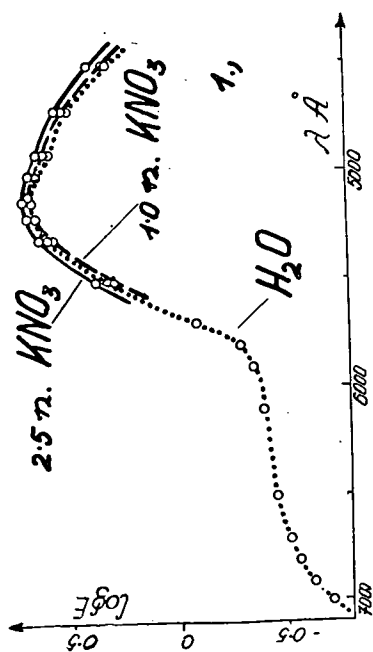
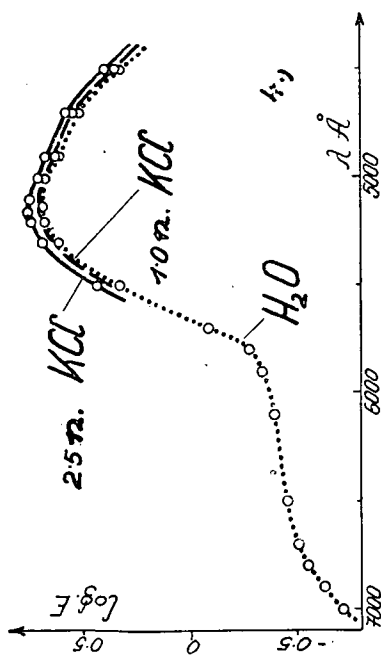
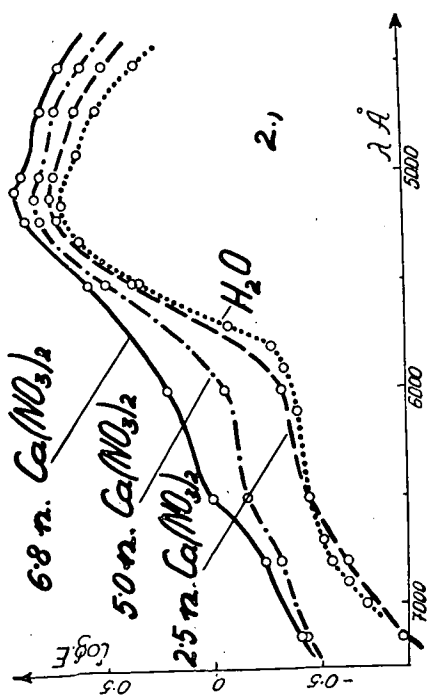
In den Fig. 1, 3 und 4 sind die Absorptionsspektren von 0,01 mol. CoCl_2 im Wasser in 1,0 bzw. 2,5 n. Na_2SO_4 , KCl und KNO_3 -Lösungen aufgezeichnet. Wie ersichtlich ist in diesen Neutralsalzlösungen eine schwache vertikale Verschiebung des Spektrums zu beobachten.

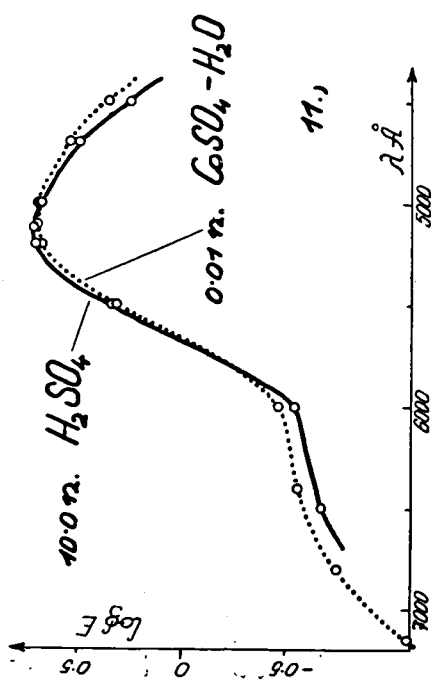
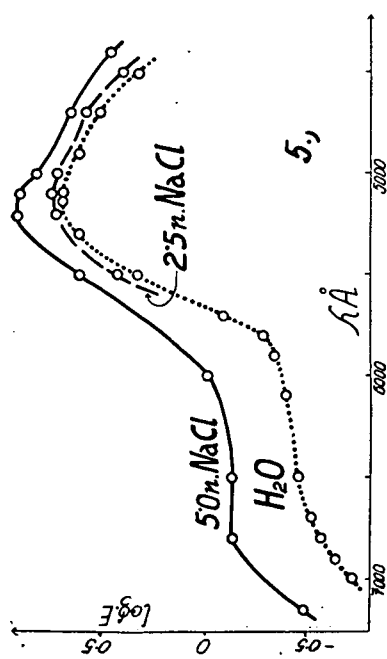
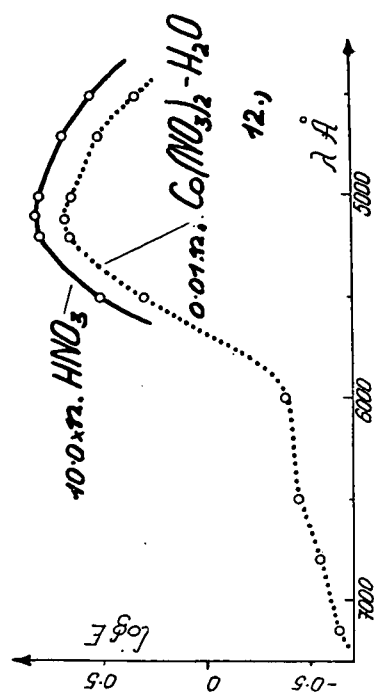
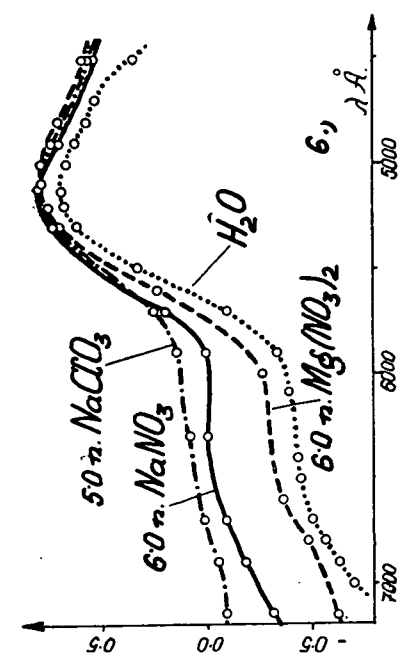
In der Fig 2 sind die in verschiedenen konzentrierten $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen erhaltenen $\log E$ -Werte wiedergegeben. In 5,0 und 6,8 n. Lösungen sind schon beträchtliche Abweichungen von dem Grundspektrum zu beobachten. Das Aussehen des Spektrums wird von der 6,8 n. Lösung geändert. Neben der vertikalen Verschiebung des ganzen Spektrums ist die Verschiebung des Absorptionsmaximums nach den kürzeren Wellenlängen gut zu sehen (siehe die Tabelle 9).

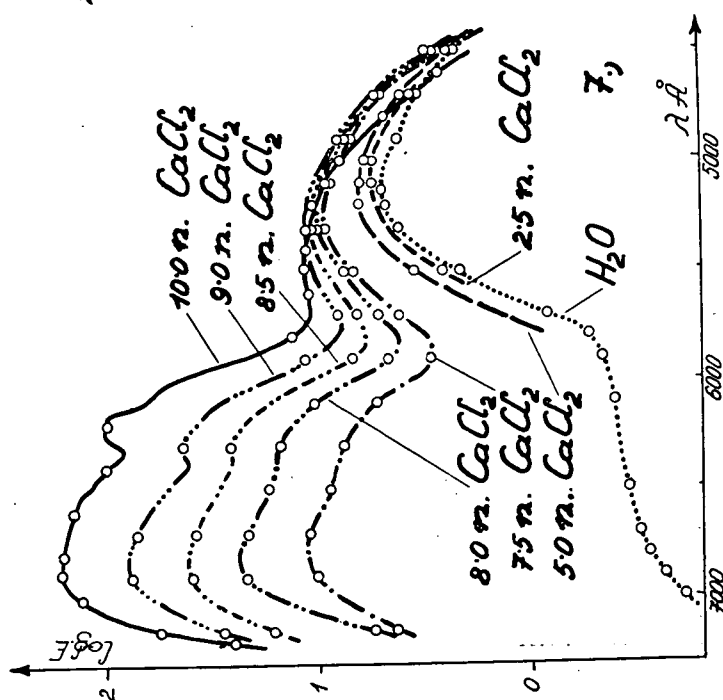
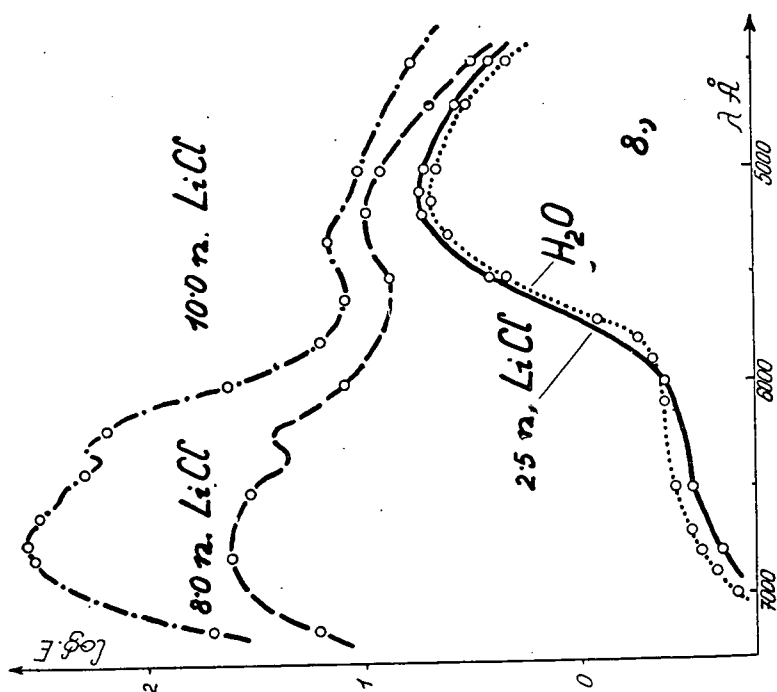
In der Fig. 6 sind die in 6,0 n NaNO_3 , 6,0 n MgNO_3 , in der Fig. 13 die in 6,0 n NH_4NO_3 -Lösungen erhaltenen $\log E$ -Werte wiedergegeben. Wie ersichtlich wird das Absorptionsspektrum verschiedener Weise vertikal verschoben. Das Absorptionsmaximum rückt sich etwas nach kürzeren Wellenlängen.

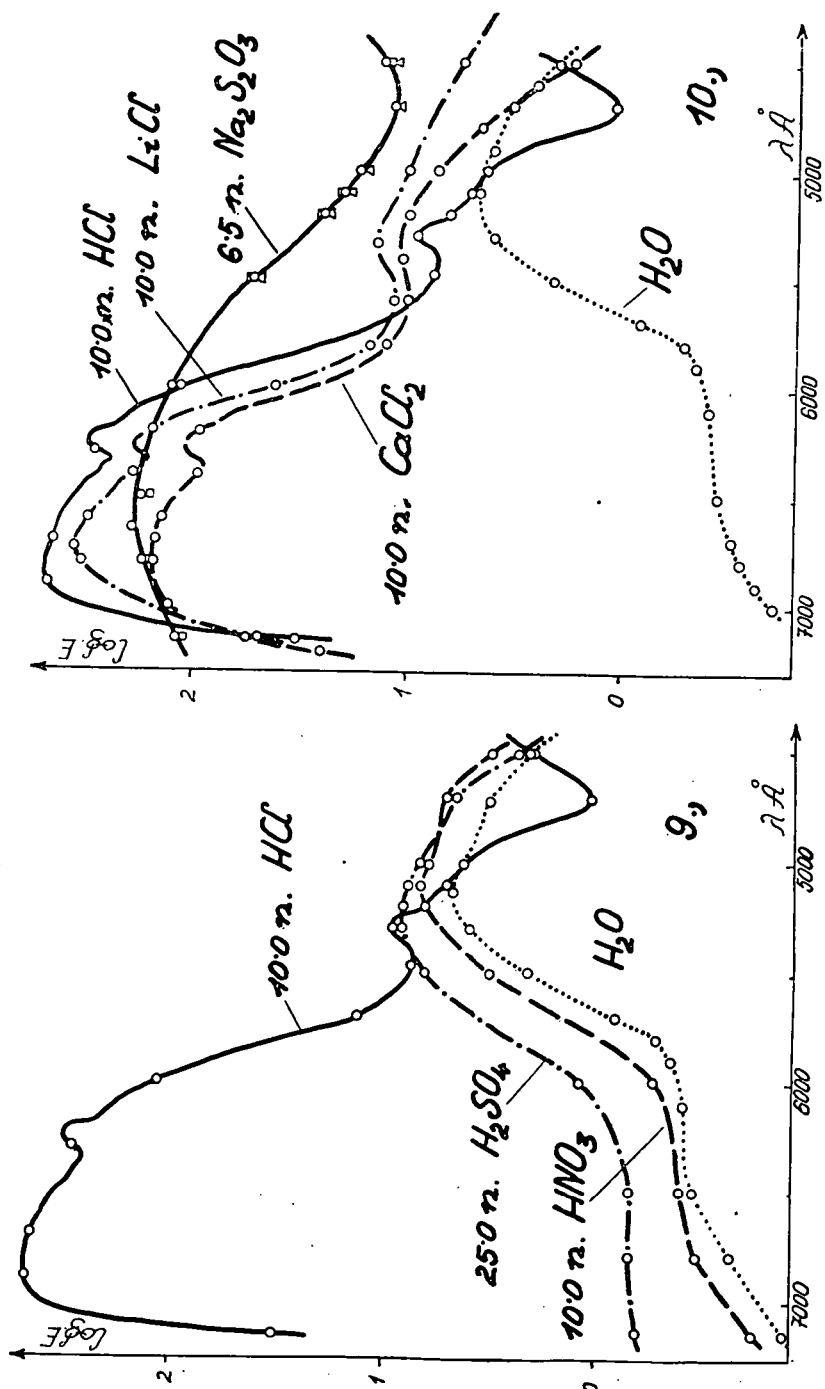
Die $\log E$ -Werte von 0,01 mol. CoCl_2 in verschiedenen konzentrierten LiCl -, NaCl - und CaCl_2 -Lösungen sind in den Fig. 4, 5, 7, und 8 wiedergegeben. Aus Fig. 4 und 5 in KCl - und

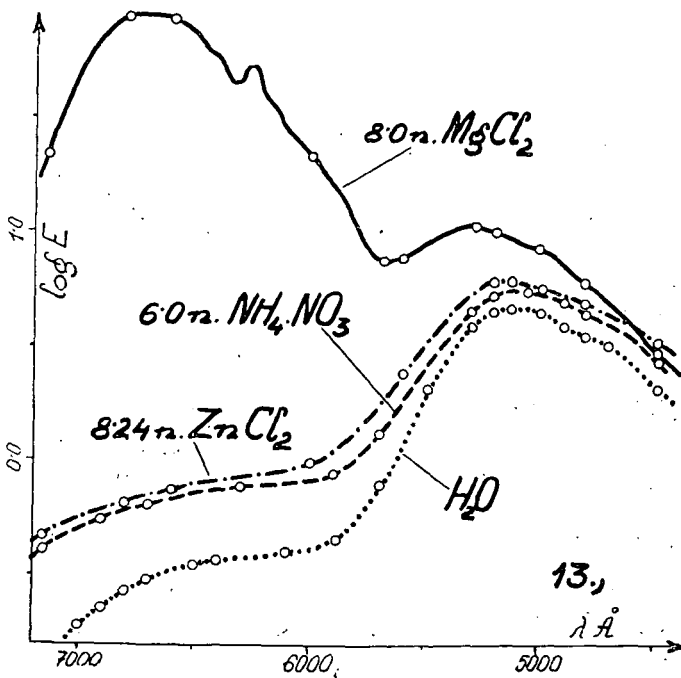
¹⁸ A. Hantzsch, Z. anorg. allg. Chem. 159 (1927) 286. R. A. Houtstoun, Phys. Zeitschr. 14 (1913) 426. R. Hill und O. R. Howell, Phil. Mag. (6) 48 (1924) 844.











CaCl₂-Lösungen ist eine vertikale, mit der Salzkonzentration zunehmende Verschiebung des Absorptionsspektrums zu beobachten. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums nach grösseren Wellenlängen ist ziemlich schwach. Durch konzentrierte LiCl- und CoCl₂-Lösungen (Siehe die Fig. 7 und 8) wird das Aussehen des Spektrums vollständig geändert. Zu der starken Vertikalverschiebung kommt noch eine schwächere Horizontalverschiebung zu. Neben dem alten Absorptionsmaximum in Grün entsteht ein neues in Rot. Von 8 n Lösungen anfangen ist noch ein Nebenmaximum zu finden. (Siehe Tabelle 9). Die feineren Einzelheiten des in Fig. 8. wiedergegebenen Absorptionsspektrums wurden nach photographischen Aufnahmen, die mit einem Zeisschen Registrierphotometer ausgewertet wurden, eingezeichnet.

Aus den Fig. 7 und 8 ist zu sehen, dass in gleich konzentrierten LiCl- und CaCl₂-Lösungen das Absorptionsspektrum mehr oder weniger verschieden ist. Die Unterschiede nehmen mit wachsender Salzkonzentration zu. LiCl verändert das Spektrum immer stärker, als eine gleich konzentrierte CaCl₂-Lösung.

Tabelle 9.

	Medium.	Max.	bzw.	Min.		Medium.	Max.	bzw.	Min.
0,10 m.	$\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.	513		513	0,01 m.	$\text{CoCl}_2 + 10 \text{ n. CaCl}_2$	548	688	(566)
0,01 m.	$\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.	(513)		(513)	"	+ 2,5 n. LiCl	(513)		
"	+ 1,0 n. KNO_3	(513)		(513)	"	+ 8,5 n. LiCl	(519)	(666)	(551)
"	+ 2,5 n. KNO_3	513		513	"	+ 10 n. LiCl	532	673	(560)
"	+ 2,5 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	(512)		(512)	"	+ 25 n. H_2SO_4	530		
"	+ 5,0 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	(509)		(509)	"	+ 10 n. HNO_3	510		
"	+ 6,8 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	508		508	"	+ 10 n. HCl	529	683	(547)
"	+ 1,0 n. Na_2SO_4	(504)		(514)	0,01 m.	$\text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	510		
"	+ 2,5 n. Na_2SO_4	516		516	"	+ 10 n. H_2SO_4	512		
"	+ 1,0 n. KCl	(514)		(514)	"	+ 6,5 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	—	665	(470)
"	+ 2,5 n. KCl	516		516	0,01 m.	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	511		
"	+ 2,5 n. NaCl	(514)		(514)	"	+ 10 n. HNO_3	509		
"	+ 5,0 n. NaCl	520		520	"	+ 6,5 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	—	665	(470)
"	+ 2,5 n. CaCl_2	(513)		(513)	0,01 m.	$\text{CoCl}_2 + 6,5 \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	—	665	(470)
"	+ 5,0 n. CaCl_2	(515)		(515)	"	+ 6,0 n. NaNO_3	511	—	—
"	+ 7,5 n. CaCl_2	(522)	(678)	(585)	"	+ 6,0 n. H_4NO_3	508	—	—
"	+ 8,0 n. CaCl_2	(528)	(681)	(583)	"	+ 6,0 n. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	509	—	—
"	+ 8,5 n. CaCl_2	(531)	(684)	(580)	"	+ 8,0 n. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	529	—	558
"	+ 9,0 n. CaCl_2	(534)	(684)	(576)	"	+ 8,24 n. ZnCl_2	514	—	—
					"	+ 5,0 n. NaClO_3	509	—	—

sung. Zu gleichen Resultaten ist Halban¹⁹ bei den Absorptionsspektren von KNO_3 in CaCl_2 - und LiCl -Lösungen gekommen.

In der Fig. 9 sind die in 10 n HCl - und HNO_3 -, weiterhin in 25 n H_2SO_4 -Lösungen erhaltenen Absorptionsspektren von CoCl_2 wiedergegeben. In 25 n H_2SO_4 ist das Absorptionsmaximum etwas nach Rot verschoben. In 10 n HNO_3 bildet sich neben dem alten Maximum ein neues nach violett verschoben. Durch 10 n HCl wird das Spektrum am stärksten geändert. Die Fig. 10 zeigt deutlich die Unterschiede der, in 10 n HCl LiCl - und CaCl_2 -Lösungen erhaltenen Spektren.

Brode²⁰ hat die Absorptionsspektren von CoCl_2 , CoBr_2 und CoJ_2 in konzentrierten HCl , HBr und HJ sehr genau aufgenommen. Das von Brode in konzentrierten HCl -Lösung gefundene CoCl_2 -Spektrum hat genau das gleiche Aussehen, als das von uns gefundene und in der Fig. 9 wiedergegebene. Eine vollständige Übereinstimmung der E-Werte ist wegen der verschiedenen HCl - und CoCl_2 -Konzentrationen nicht zu erwarten. Das Lambert-Beersche Gesetz ist nämlich an diese Lösungen ungültig.

In Fig. 10 sind die Absorptionsspektren von 0,01 mol CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ - und CoSO_4 in 6,5 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung wiedergegeben. Wie ersichtlich sind die drei Spektren innerhalb der Versuchsfehler identisch. Wenn auch die Lösung blau gefärbt ist, zeigt sie doch ein ganz anderes Absorptionsspektrum als CoCl_2 in konzentrierten Chloridlösungen.

Hill und Howell²¹ haben das Absorptionsspektrum von CoCl_2 in konzentrierten HCl und in salzsauren MgCl_2 - und ZnCl_2 -Lösungen aufgenommen. Das in HCl gefundene Spektrum stimmt mit dem von uns gefundenen gut überein. Beim ZnCl_2 -Zusatz erhält man das Spektrum des roten CoCl_2 mit einem Maximum bei 520 $\text{m}\mu$. In Gegenwart von MgCl_2 entsteht ein Zwischenspektrum.

In den Fig. 13 sind die, in 8,24 n ZnCl_2 und 8,0 n MgCl_2 -Lösungen erhaltenen Absorptionsspektren von 0,01 m. CoCl_2 wiedergegeben. Wie ersichtlich wird das Spektrum durch 8,24

¹⁹ H. v. Halban, Zeitschr. Elektrochem. 34 (1928) 489.

²⁰ W. R. Brode, Proc. Roy. Soc. London, A. 118 (1928) 286. W. R. Brode und R. A. Norton, Proc. Roy. Soc. London, A. 120 (1928) 21. W. R. Brode, Journ. Amer. Chem. Soc. 53 (1931) 2457.

²¹ R. Hill und O. R. Howell, Phil. Mag. (6) 48 (1929) 845.

ZnCl_2 nur vertikal verschoben. Auch die Lage des Maximums bleibt unverändert. So verhält sich ZnCl_2 ganz verschieden als die übrigen von uns untersuchten Chloride. Dadurch werden auch die Versuchsdaten von Hill und Howell bestätigt. Von 8,0 n MgCl_2 wird das Spektrum von rotem CoCl_2 in das Spektrum des blauen Salzes umgewandelt. Das Spektrum zeigt eine grosse Ähnlichkeit zu dem in 10,0 n LiCl_2 -Lösung erhaltenen.

Über die Ursachen der Änderungen der Absorptionsspektren von Kobaltosalzlösungen.

Alle bis jetzt untersuchten einfachen Kobaltosalze haben in verdünnten wässrigen Lösungen das gleiche Absorptionsspektrum, mit einem Maximum bei 510—520 m μ . Sogar in den verschiedensten Lösungsmitteln zeigen die rot gefärbten Lösungen der Kobaltosalze allgemein das gleiche Spektrum. Das in Wasser und in verdünnten Salzlösungen beobachtete Spektrum wird den, mit sechs Wassermolekülen hydratisierten $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Ionen zugeschrieben.²² Allgemein sollen die Kobaltionen, wenn sie nach der Koordinationszahl 6 die verschiedensten neutralen Moleküle binden, ein sehr ähnliches Absorptionsspektrum haben. Dabei sollte betont werden, dass die, in verschiedenen Lösungsmitteln beobachteten kleineren Unterschiede, die Feststellung von solchen Konstitutionsänderungen gestatten, bei welchen die Koordinationszahl des Chromophors unverändert 6 bleibt und nur die koordinativ gebundenen Moleküle ausgetauscht werden. Eine systematische Durchforschung dieser Frage ist im Gange.

Die blau gefärbten Kobaltosalzlösungen, die ein nach der Koordinationszahl 4 aufgebautes Chromophor enthalten, zeigen beträchtliche Verschiedenheiten in ihren Absorptionsspektren. So liegen nach Brode²³ die Absorptionsmaxima von CoCl_2 , CoBr_2 und CoJ_2 gelöst in konzentrierten HCl , HBr und HJ bei 690 (Chlorid), 730 (Bromid) und bei 790 (Jodid). Auch das

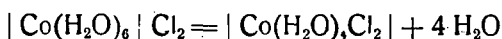
²² R. Hill und O. R. Howell, Phil. Mag. (6) 48 (1924) 844. A. Hantzsch, Z. anorg. allg. Chem. 159 (1927) 268. Die Kobaltisalze werden diesmal unberücksichtigt gelassen.

²³ W. R. Brode, Journ. Amer. Chem. Soc. 53 (1931) 2457.

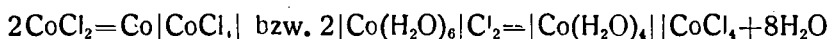
Aussehen des Spektrums ist etwas verschieden. Ungefähr die gleichen Unterschiede zeigen sich, in den Spekten der drei Kobaltohalogeniden, wenn sie in Chinolin oder Aethylalkohol gelöst werden. Nach unseren Versuchsdaten ist das Absorptionsspektrum von CoCl_2 in konzentrierten Chlorid- und Thio-sulfatlösungen ganz verschieden. (Siehe Fig. 10.) D. h. wenn die Kobaltoionen nach der Koordinationszahl 4 neutrale Moleküle, oder gemischt neutrale Moleküle und Ionen, oder aber nur Ionen binden, reagiert das Absorptionsspektrum empfindlich infolge Aenderung der Konstitution. Dieser Umstand bietet gewisse Schwierigkeiten der Untersuchung.

Im Sinne des Gesagten sollen die, in Chlorid- und Thio-sulfatlösungen beobachteten starken Aenderungen des Absorptionsspektrums an Konstitutionsänderungen mit Wechsel der Koordinationszahl (von 6 auf 4) zurückgeführt werden. Die Zusammensetzung des Chromophors wird aber von der Hydrat-, bzw. Komplextheorie verschiedener Weise engegeben.

Nach Hantzsch²⁴ sollte die Farbenänderung der CoCl_2 -Lösungen die Reaktion:



verursachen. Nach Gröh²⁵ wird die Farbenänderung der CoCl_2 -Lösungen durch die Reaktion:



hervorgerufen. D. h. das Pseudosalz und das echte Chlorosalz ist blau gefärbt. Es ist noch unentschieden welche Farbe das Ion $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4$ haben wird. Nach Hill und Howell²⁶ sollte es rot gefärbt sein.

²⁴ A. Hantzsch, Z. anorg. allg. Chem. 149 (1927) 160. 166 (1927) 237. Die ausführliche Literatur die Entwicklung der Hydrattheorie betreffend siehe in Gmelin-Krauts Handb. d. anorg. Chem. 8. Aufl. Berlin 1932. System No. 58 A. S. 498. Der Hauptverdienst von Hantzsch besteht in dem Ausbau der Hydrattheorie nach den Wernerschen Koordinationsbetrachtungen.

²⁵ J. Gröh, Z. anorg. allg. Chem. 146 (1925) 305. 162 (1927) 321. Die ausführliche Literatur die Komplextheorie betreffend siehe in Gmelin-Krauts Handb. d. anorg. Chem. 8. Aufl. Berlin 1932, System. No. 58. A. S. 499.

²⁶ R. Hill und O. R. Howell, Phil. Mag. (6) 48 (1924) 845.

Beim jetzigen Stande der Untersuchungen wäre es verfehlt beweisen zu wollen, welche der genannten Theorien richtiger ist. Es steht nämlich ohne Zweifel, dass man beide Theorien zur einwandfreien Erklärung der beobachteten Fälle der Farbeänderungen nötig hat, Welche von diesen zwei Annahmen in einem gegebenen Falle das Richtige trifft, kann allein nach Messungen des Absorptionsspektrums nicht entschieden werden. Man muss auch andere Eigenschaften der Lösungen heranziehen, wie dies wiederholt von den Forschern gemacht wurde.²⁷

In CaCl_2 -Lösungen bleiben die Schnittpunkte der mol. Extinktionskoeffizienten von CoCl_2 nicht konstant, sondern sie verschieben sich mit der Salzkonzentration. Wenn dies Verhalten so erklärt werden kann, dass zwei Schnittpunkte bestehen (der Erste in mässig, und der Zweite in stark konzentrierten Lösungen), und die Verschiebungen der Schnittpunkte dem Stark-Effekte und der Ionendeformation zugeschrieben werden sollen so sollten während der Dehydratation, bzw. der Komplexbildung zwei verschieden zusammengesetzte Chromophore (vielleicht $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$ und CoCl_4) entstehen. Um urteilen zu können müssen aber die Absorptionsspektren von CoCl_2 in CaCl_2 , LiCl und HCl -Lösungen bei mehreren Konzentrationen, als wir bis jetzt gemacht haben, aufgenommen werden.

Dass die gleichkonzentrierten CaCl_2 , LiCl und HCl -Lösungen das Absorptionsspektrum des CoCl_2 verschiedener Weise ändern bedarf noch einer Erklärung. Solch eine spezifische Wirkung üben die Neutralsalze auf das Absorptionsspektrum der Nitrationen aus.²⁸ Der Vergleich mit unseren Versuchsdaten wird in einem späteren Beitrage gegeben.

Das in 10 n HCl -Lösung beobachtete Absorptionsspektrum ist ziemlich verschieden von dem in 10 n CaCl_2 und LiCl -Lösungen gefundenen. Dieser Umstand lässt die Annahme zu, dass das Komplex CoCl_4^{2-} die Wasserstoffionen bindet. Die so entstehenden HCoCl_4^- -Ionen bzw. die H_2CoCl_4 -Moleküle sollten dann ein etwas verschiedenes Spektrum haben, als die CoCl_4^{2-} -Ionen. Dies zu kontrollieren sind Versuche im Gange.

²⁷ J. Groh, Z. anorg. allg. Chem. 146 (1925) 305. 162 (1927) 321. N. A. Jainik und R. L. Uberoy, Journ. Amer. Chem. Soc. 46 (1924) 808. H. H. Croucher, Journ. Chem. Soc. (1930) 1784.

²⁸ H. v. Halban, Zeitschr. Elektrochem. 34 (1928) 489.

Die Lösung von CoS_2O_3 ist blau und beim vorsichtigen Eindunsten dieser Lösung erhält man rosenrote Prismen von der Zusammensetzung $\text{CoS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.²⁹ In konzentrierten Thiosulfatlösungen sollte durch teilweise Dehydratation der $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ Ionen das Pseudosalz $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{S}_2\text{O}_3$ oder das komplexe Ion $\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ entstehen. Um dies festzustellen sind Versuche im Gange.

Die in Nitrat-Chlorat- und Sulfatlösungen beobachteten schwächeren Effekte sollen der Ionendeformation und dem Stark-Effekte zugeschrieben werden.³⁰ Der Stark-Effekt sollte sich kundgeben in der Verschiebung der Absorptionsspektren in vertikaler Richtung. Die Verschiebungen von Absorptionsmaxima und Minima sollten aber ihre Ursachen in der Ionendeformation haben.³¹ Dabei bleibt aber unaufgeklärt, warum das Absorptionsmaximum in den Nitrat- und Chloratlösungen in entgegengesetzter Richtung verschoben wird, als in Sulfatlösungen.

Die Ionenformation und der Stark-Effekt stecken noch drinnen in den, in Chlorid- und Thiosulfatlösungen beobachteten Spektrumänderungen. Die Auseinanderholung dieser Wirkungen muss beim jetzigen Stande der Untersuchungen als eine unlösbare Aufgabe betrachtet werden.

Dieser Umstand, dass in gleich konzentrierten Chlorid-, Chlorat-, Nitrat-, Sulfat- und Thiosulfatlösungen ganz verschiedene Wirkungen auftreten, weist darauf hin, dass die genannten Anionen eine ganz verschiedene dehydratierende, bzw. komplexbildende Wirkung an die Kobaltoionen ausüben. Besonders die Unterschiede in der Fähigkeit der Komplexbildung der Chlorid- und Thiosulfationen gegenüber der Chlorat-, Nitrat- und Sulfationen verursacht die besprochene Unter-

²⁹ C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 56 (1842) 308. E. A. Letts, Journ. Chem. Soc. 23 (1870) 430. A. Fock und K. Kraus, Ber. deutsch. Chem. Ges. 22 (1880) 3314.

³⁰ Als eine offene Frage muss betrachtet werden, welche Änderungen sich zeigen würden, wenn die Konzentrationen der Nitrate, bzw. der Sulfate noch gesteigert werden könnten.

³¹ Diese Annahmen sind soweit richtig, als die Feststellungen von R. Samuel und seinen Mitarbeitern, Z. physik. Chem. (B.) 22 (1933) 431. stichhaltig sind, bzw. an die von uns untersuchten Fälle zu übertragen sind. An diese Frage möchten wir in einem späteren Beitrage noch zurückkommen.

schiede des Absorptionsspektrums. Um klar zu sehen müssen aber die Untersuchungen in mehreren Richtungen ergänzt werden. Es müssen auch andere Anionen an ihre Wirkungen untersucht werden. Die Konzentrationen der benützten Neutralsalzen bzw. Säuren müssen bis zur ihren Sättigungskonzentrationen gesteigert werden. Weiterhin müssen die Versuche in möglichst breitem Temperaturgebiete ausgeführt werden.

Zusammenfassung.

Es werden die molekularen Extinktionskoeffizienten von CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und CoSO_4 in verschiedenen konzentrierten Lösungen einiger Neutralsalze und in HCl , HNO_3 und H_2SO_4 in dem ganzen gut sichtbaren Gebiete des Spektrums gemessen.

Vom Standpunkte der vollständigen elektrolytischen Dissoziation werden die, bei den Lösungen von starken Elektrolyten vorkommenden und durch die Neutralsalze verursachten Änderungen des Absorptionsspektrums im Allgemeinen diskutiert.

An Hand des vorliegenden Versuchsmaterials werden die Ursachen der durch Neutralsalzlösungen verursachten Farbenänderungen der Kobaltosalze angegeben.

Es wird darauf hingewiesen, dass die in Chlorat-, Nitrat- und Sulfatlösungen beobachteten Farbenänderungen dem Stark-Effekte und der Ionendeformation zugeschrieben werden können.

Es wird gezeigt, dass die farbenändernde Wirkungen der Chlorid- und Thiosulfatlösungen an den Konstitutionsänderungen des Chromophors beruhen.

Es wird darauf hingewiesen, dass die durch Ionendeformation, Stark-Effekte, Dehydratation und Desolvatation verursachten und eventuell gleichzeitig vorkommenden Änderungen des Absorptionsspektrums einstweilen nicht auseinander zu holen sind.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

*

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefellerfonds für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

Szeged (Ungarn) Juni 1934.

Beiträge zur Fajans'schen Titration.

von E. A. KOCSIS und L. POLLÁK.

K. Fajans und seine Mitarbeiter,¹ ferner K. Jellinek und Mitarbeiter² sowie O. Hahn³ begründeten mit ihren Untersuchungen über Adsorption von Farbstoffen eine neue Titriermethode. Diese, nach Fajans benannte Methode gründet sich darauf, dass gewisse Niederschläge bestimmte Farbstoffe leicht adsorbieren. Fajans beobachtete, dass die Schwermetall-Kationen auch selbst imstande sind mit Anionen von schwerlöslichen organischen Farbstoffen farbige Verbindungen zu bilden. Die entstehenden Farben sind von den ursprünglichen ganz verschieden. Die Adsorption des Farbstoffes oder die erwähnte Reaktion geht gewöhnlich mit scharfer Farbenänderung von statten. Da die Veränderung des Farbstoffes gewöhnlich beim Äquivalenzpunkte eintritt, so ist sie zur titrimetrischen Messung geeignet.

Hierher gehört auch die von Jellinek und seinen Mitarbeitern eingeführte sog. hydrolytische Fällungsmethode, die auf der Veränderung der Wasserstoff bez. der Hydroxylionen-Konzentration beruht. Die angewandten Indikatoren zeigen die saure bzw. alkalische Reaktion des Metallsalzes an, wenn aber das Metallsalz in Form einer schwerlöslichen oder unlöslichen Verbindung ausfällt, so zeigt dies die alkalisch- bzw. sauer-hydrolysierende Titrierflüssigkeit mit einer entsprechenden Farbenänderung an. Hierzu ist öfters ein Farbstoff geeignet, der als Adsorptionsindikator verwendet wird.

Mit der Benützung der Adsorptionsindikatoren in der

¹ Ztschr. f. phys. Chem. 97. 478. 1921. 158. 97. 1931. Ztschr. f. Elektrochemie 29. 495. 1923. Ztschr. f. anorg. Chem. 137. 221. 1924. und O. Hassel, Kolloid Ztschr. 34. 304. 1924.

² Ztschr. f. anorg. Chem. 130. 253. 1923.

³ Ztschr. f. angew. Chem. 43. 549. 1930.

Massanalytischen haben sich viele beschäftigt; man hat bei der Bestimmung vieler Kationen und Anionen praktisch einwandfreie Resultate erhalten.

Unsere Aufgabe war, zu den bereits bekannten Methoden neue Indikatoren zu finden, bzw. die Bestimmung solcher Kationen und Anionen zu ermöglichen, deren Bestimmung mit den bisherigen analytischen Methoden schwierig oder langwierig war. Die Indikatoren wurden in 0.1 %-iger wässrigen Lösung benützt, von welcher wir zu einer Bestimmung 3—5 Tropfen nahmen. Wenn die zu titrierende Lösung farbig war, so nahmen wir so viel Indikatorflüssigkeit, womit die Farbe der zu titrierenden Lösung verdeckt wurde. Die Konzentrationen der zu untersuchenden Lösungen wurden immer mit entsprechenden Methoden kontrolliert, worauf wir bei den einzelnen Versuchen stets hinweisen. Von den Chemikalien wurden die uns zur Verfügung stehenden reinsten Präparate genommen. Die Titrations wurden bei Tageslicht ausgeführt. Die Resultate teilen wir wegen Platzmangel tabellarisch mit.

I. Die Bestimmung von Phosphationen.

Den Phosphatgehalt bestimmten O. Hahn und H. Meyer⁴ massanalytisch mit 1—2—5—8-Tetraoxyantrachinon in Gegenwart von Magnesiumsulfat, weiters L. Duparc und E. Rogovine⁵ mit Uranylacetat in Gegenwart von Natriumsalicylat.

Wir haben den Phosphatgehalt mit 0.1 n.-Bleinitrat titriert in Gegenwart von Bromphenolblau, Alizarinsulfosauremnatrium und Kongorot, sowie mit 0.1 n.-Uranylacetat in Gegenwart von Cochenille.

Alle 4 Indikatoren zeigten beim Äquivalenzpunkte scharfe und deutliche Farbenänderung, doch muss man der Reaktion bei Anwendung von Alizarinsulfosauremnatrium grosse Aufmerksamkeit zuwenden, da der fleischfarbige Endpunkt zur rötlichen Anfangsfarbe sehr nahe steht.

Die Titration mit Uranylacetat wurde in beinahe siedender Lösung durchgeführt, wie dies F. Repiton⁶ bei der Titration von Uranylacetat mit Kaliumferrocyanid beschrieben hat

⁴ Ber. d. d. Chem. Ges. 60, 925. 1927.

⁵ Helv. chim. Acta. 11, 598.

⁶ C. 1907. II. 2078.

Tabelle 1.

Indikator :	Na_2HPO_4 ccm.	Verbraucht $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ccm.	Gefunden $\text{PO}_4\%$	Bestimmt $\text{PO}_4\%$	Differenz in %
Bromphenolblau,	10	4.15	0.789	0.786	+ 0.38
violett-gelb	20	8.28	0.787	"	+ 0.12
Allizarinsulfosaurem- natrium, rot-fleisch- farbig	20	8.29	0.788	"	+ 0.25
Kongorot, orangerot- violettblau,	20	8.30	0.789	"	+ 0.38
		$(\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2)$ ccm.			
Cochenille	10	4.13	0.785	"	- 0.12
rot-grün	20	8.28	0.787	"	+ 0.12

Der Phosphatgehalt und die Bleinitratlösung wurden gravimetrisch kontrolliert.

II. Die Bestimmung von Molybdänationen.

Mit der Titration der Molybdänatsalze mittels Bleiacetat befasste sich Chathard.⁷

Wir bestimmten das Molybdänation mit 0.1 n. Bleinitrat in Gegenwart von Tropäolin 00 und Kongorot.

Tabelle 2.

Indikator:	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ccm.	Verbraucht $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ccm.	Gefunden $\text{MoO}_4\%$	Bestimmt $\text{MoO}_4\%$	Differenz in %
Tropäolin 00,	10	5.23	0.4184	0.4187	- 0.07
gelb-rot,	20	10.47	0.4188	"	+ 0.02
Kongorot,	10	5.24	0.4192	"	+ 0.09
bräunlichrot-mattblau	20	10.47	0.4188	"	+ 0.02

In diesem Falle färbte sich nicht der Niederschlag, sondern die Flüssigkeit, wovon wir uns durch Abfiltrieren überzeugten. Wir verwendeten saure Farbstoffe und es scheint, dass der vorwiegend Molybdänationen enthaltende Niederschlag

⁷ Ber. d. d. Chem. Ges. 4. 280. 1871.

die sauren Farbstoffe nicht adsorbiert. Solche Erscheinungen erwähnen schon Fajans und seine Mitarbeiter bei der Titration der Halogene.⁸ Beide Indikatoren zeigen scharfe und deutliche Übergangsfarben. Den Molybdänatgehalt der Lösung haben wir gravimetrisch als Ammoniumphosphormolybdänat kontrolliert.

III. Die Bestimmung von Oxalationen.

Den Oxalatgehalt bestimmte R. Burstein⁹ titrimetrisch in Gegenwart der Fluoresceingruppe mit Silbernitrat.

Wir bestimmten den Oxalatgehalt mit 0.1 n.-Bleinitrat und Eosin und Formylviolett, sodann mit Mercuronitrat bei Gegenwart von Bromphenolblau, Formylviolett und Bromkresolblau.

Bei beiden Titrationen muss die Farbenänderung des Formylvioletts sehr aufmerksam beobachtet werden, denn die beim Äquivalenzpunkt, auftretende rötliche Farbe steht der Anfangsfarbe sehr nahe. Die beiden anderen Indikatoren geben scharfe Umwandlungspunkte.

Der Oxalatgehalt wurde mit Permanganat kontrolliert.

Tabelle 3.

Indikator:	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ccm.	Verbraucht $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ccm.	Gefunden $\text{C}_2\text{O}_4\%$	Bestimmt $\text{C}_2\text{O}_4\%$	Differenz in %
Eosin, gelb-rot	20	18.50	0.4070	0.4074	- 0.09
Formylviolett, blau-rotlila	20	18.50	"	"	- 0.09
		$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ccm.			
Bromphenolblau, violett-gelb-rosa	20	18.52	0.4075	"	+ 0.02
Formylviolett, blau-rötlich	20	18.51	0.4070	"	- 0.09
Bromkresolblau, blau-fleischfarbig- lilarosa	5 10 20	5.72 11.43 22.85	0.5034 0.5030 0.5025	0.5029 " "	+ 0.09 + 0.02 - 0.07

⁸ Ztschr. f. anorg. Chem. 137. 221. 1924.

⁹ Ztschr. f. anorg. Chem. 168. 325. 1928.

IV. Die Bestimmung von Ferrocyanionen.

Mit der titrimetrischen Bestimmung des Ferrocyanidgehaltes befasste sich R. Burstein,¹⁰ der es mit Bleinitrat in Gegenwart von Alizarinsulfosauremnatrium titrierte. Gleichzeitig stellte er fest, dass in Gegenwart der Fluorescein-Gruppe der Ferrocyanidgehalt durch Silbernitrat nicht bestimmbar ist, weil die vor dem Äquivalenzpunkte eintretende Koagulation die scharfe Farbenänderung verhindert.

Wir titrierten das Ferrocyanid mit 0.1 n.-Zinksulfat in Gegenwart von Bromkresolpurpur und Formylviolett.

Tabelle 4.

Indikator:	$K_4Fe(CN)_6$ ccm.	Verbraucht $ZnSO_4$ ccm.	Gefunden $Fe(CN)_6$ %	Bestimmt $Fe(CN)_6$ %	Differenz in %
Bromkresolpurpur,	10	6.30	0.4450	0.4442	+ 0.18
violett-gelb	15	9.43	0.4440	"	- 0.04
	20	12.56	0.4435	"	- 0.15
Formylviolett	20	12.58	0.4443	"	+ 0.02
violett-blau					

Bromkresolpurpur zeigte scharfen Farbenübergang. Die Übergangsfarbe des Formylvioletts ist nur bei genauer Beobachtung auffällig, die Resultate sind aber einwandfrei.

Der Ferrocyanidgehalt der Lösung wurde mit 0.1 n.-Permanganat, des Zinksulfatgehalt gravimetrisch kontrolliert.

V. Die Bestimmung von Mercuroionen.

Mit der titrimetrischen Bestimmung des Mercuroions haben sich R. Burstein¹¹ und L. Zombory¹² befasst. R. Burstein titrierte das Mercuroion mit Kaliumbromid in Gegenwart von Alizarinsulfosauremnatrium, Zombory hat mit Kaliumchlorid in Gegenwart von Alizarinsulfosauremnatrium, später mit Kaliumbromid und Kaliumchlorid in Gegenwart vom Bromphenolblau und Bromkresolpurpur, weiterhin mit Bromkresol-

¹⁰ Ztschr. f. anorg. Chem. 164, 219, 1927.

¹¹ Ztschr. f. anorg. Chem. 168, 325, 1928.

¹² Acta Litt. ac. Scient. Szeged. 1928. Ztschr. f. anorg. Chem. 184, 237, 1929. Magy. Chem. Foly. 39, 123, 1933.

grün, Chlorphenolrot und Bromthymolblau als Indikatoren titriert.

Wir haben den Mercuroion mit 0.1 n.-Natriumoxalat mit Bromphenolblau und Alizarinsulfosauremnatrium als Indikatoren titriert.

Tabelle 5.

Indikator:	Hg ₂ (NO ₃) ₂ ccm.	Verbraucht Na ₂ C ₂ O ₄ ccm.	Gefunden Hg %	Bestimmt Hg %	Differenz in %
Bromphenolblau,	5	3.77	3.026	3.042	— 0.52
bräunlichrot-gelblich-	10	7.60	3.049	"	+ 0.23
lila	15	11.40	3.049	"	+ 0.23
	20	15.22	3.053	"	+ 0.36
Alizarinsulfosaurem-	5	3.76	3.018	"	— 0.78
natrium, bräunlich-	10	7.53	4.021	"	— 0.68
gelb-rosa	15	11.30	3.023	"	— 0.62
	20	15.10	3.029	"	— 0.42

Beide Indikatoren zeigten scharfen und deutlichen Farbumschlag. Der Mercurogehalt der Lösung wurde nach R. Burstein¹³ kontrolliert.

VI. Bestimmung der Zinkionen.

Mit der titrimetrischen Bestimmung der Zinkionen haben sich viele beschäftigt. M. Galletti¹⁴ titrierte Zink bei 40°C in Gegenwart von Essigsäure bis zur milchigen Trübung. Fahlenberg¹⁵ tüpfelte in salzsaurer Lösung mit Urannitrat bis zum Äquivalenzpunkt. Die Zusammensetzung des Niederschlages bestimmten de Koninck und Prost.¹⁶ Er besteht aus K₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂ und sie empfehlen die Bestimmung in heisser Lösung auszuführen. Niessenson und Kettenbeil¹⁷ benützen Molybdänat als Indikator. Scott¹⁸ titrierte in Gegenwart von Ferrosalz. K. Jellinek und W. Kühn¹⁹ benützten Permanganat als

¹³ Ztschr. f. anorg. Chem. 168. 325. 1928.

¹⁴ Bull. de la Soc. de Chim. 2. 83. 1864.

¹⁵ Ztschr. f. anal. Chem. 4. 379. 1889.

¹⁶ Ztschr. f. angew. Chem. 9. 460. 1896.

¹⁷ Chem.-Ztg. 29. 951. 1905.

¹⁸ Standard Methods of Chemical analysis 1917.

¹⁹ Ztschr. f. anorg. Chem. 138. 109. 1924.

Indikator. Neuestens titrierten H. Cone und L. C. Cady²⁰ das Zinkion bei 60°C mit Kaliumferrozyanid in Gegenwart von Schwefelsäure und Ammonsulfat, wobei sie Diphenylamin oder Diphenylbenzidin als Indikator benützten.

Wir titrierten das Zink in der Kälte und in neutraler Lösung mit 0.1 n.-Kaliumferrozyanid in Gegenwart von Alizarinsulfosauremnatrium als Indikator.

Tabelle 6.

Indikator:	ZnSO ₄ ccm.	Verbraucht K ₄ Fe(CN) ₆ ccm.	Gefundem Zn %	Bestimmt Zn %	Differenz in %
Alizarinsulfosauremnatrium, rot-lasch-	5	7.96	3.122	3.116	+ 0.19
farbe-rot	10	15.92	3.119	„	+ 0.09
	15	23.84	3.118	„	+ 0.07
	20	31.80	3.118	„	+ 0.07

Die Umwandlung von Laschfarbe in rot ist scharf. Dass die Farbumwandlung eine doppelte ist, kann mit der schwachen Adsorption erklärt werden. Von der Oberfläche des Ferrozyanidniederschlags wird im Äquivalenzpunkt wegen der schwachen Adsorption das Indikator vertrieben, somit kehrt die ursprüngliche Farbe zurück.

Den Zinkgehalt der Lösung haben wir gravimetrisch als Pyrophosphat kontrolliert.

Zur Titration gefärbter Chloride wählten wir 4 verschiedenen gefärbte Ionen enthaltende Lösungen. Zu diesen Titrationen waren nur solche Indikatoren geeignet, deren Farbenwechsel von der Farbe der Lösung nicht beeinflusst wurde. Die Vorversuche haben gezeigt, dass die Farbe derjenigen Farbstoffe, die einen sehr scharfen Farbenwechsel erleiden, von den gefärbten Chlorid-Lösungen auch in einer 0.2 n.-Konzentration nicht beeinflusst werden. Solche Farbstoffe sind Fluorescein, Alizarinengelb R, Alizarinengelb GG und Formylviolett.

Die benützten Indikatoren gaben scharfen und bestimmten Farbenwechsel. Eine Ausnahme bildete das Formylviolett, dessen Übergangsfarbe nur mit grosser Aufmerksamkeit von der grünen Farbe zu unterscheiden ist. Hievon abgesehen gibt es tadellose Werte.

²⁰ Journ. Amer. Chem. Soc. 49. 356. 1927.

Tabelle 7.

Indikator:	CoCl ₂ ccm.	Verbraucht AgNO ₃ ccm.	Gefunden Cl %	Bestimmt Cl %	Differenz in %
Fluorescein,	20	19.98	0.3543	0.3546	— 0.08
gelb-orangerot	20	19.99	0.3545	"	— 0.02
Alizarin gelb R,	20	19.98	0.3543	"	— 0.08
gelb-rosa	20	20.01	0.3548	"	+ 0.05
Alizarin gelb GG,	20	19.98	0.3543	"	— 0.08
gelb-rosa	20	19.99	0.3545	"	— 0.02
NiCl ₂ ccm.					
Fluorescein,	20	19.95	0.3537	0.3540	— 0.08
gelb-orangerot	20	19.98	0.3543	"	+ 0.08
Alizarin gelb R,	20	19.95	0.3537	"	— 0.08
gelb-rosa	20	19.98	0.3543	"	+ 0.08
CuCl ₂ ccm.					
Fluorescein,	30	19.38	0.3436	0.3438	— 0.05
kanarin gelb-orange	20	19.39	0.3438	"	± 0.00
Alizarin gelb R,	20	19.39	0.3438	"	± 0.00
gelb-rosa	20	19.40	0.3440	"	+ 0.05
FeCl ₃ ccm.					
Formylviolett,	20	18.89	0.3349	0.3348	+ 0.02
grünlichblau-violett	20	18.90	0.3351	"	+ 0.08

Bei der Titration gefärbter Chloride ist es von Vorteil die Lösung stark zu verdünnen. Wir stellten Versuche an, wobei wir zu 20 ccm. der Probe 50 ccm. Wasser gaben. In diesem Falle war der Farbenübergang viel schärfer, wodurch das Resultat mit der Kontrolle besser übereinstimmte.

Wie die Tabelle (7) zeigt kann man zur Titration aller gefärbten Chloride denselben Indikator nicht verwenden. Bemerkenswert ist, dass das Formylviolett nur zur Titration von Ferrichlorid geeignet ist, bei den übrigen gefärbten Chloriden haben wir damit keine brauchbare Resultate erhalten.

Von den Indikatoren gaben wir nur soviel zu der zu titrierenden Lösung, dass die ursprüngliche Farbe der Lösung

verschwinde. Mit den erwähnten Indikatoren ist dies möglich ohne den Farbstoff in grossem Überfluss zugeben zu müssen. Die Titrierende Lösungen haben wir teils gravimetrisch, teils elektroanalytisch geprüft. Die Silbernitratlösung wurde titrimetrisch in Gegenwart von Kaliumchromat bestimmt.

*

In den angeführten Fällen haben wir auch viele andere Farbstoffe untersucht, und als nicht brauchbar befunden. Trotz der Farbenveränderungen konnten wir nämlich den Äquivalenzpunkt nicht genau beobachten.

Nach den erhaltenen Resultaten, kann hier behauptet werden, dass unsere auf die Fajans'sche Adsorptionstitrimetrie gegründeten Bestimmungen in der analytischen Praxis wegen ihrer Verlässlichkeit und Kürze mit Erfolg angewandt werden können. Die erhaltenen Resultate überschreiten nämlich in den seltensten Fällen die analytische Fehlergrenze. Weiterhin die erwähnten Anionen und Kationen können meist nur auf langwierige gravimetrische, oder umständliche, titrimetrische Wege bestimmt werden.

*

Wir können nicht unterlassen auch hier Herrn Prof. *Dr. Árpád v. Kiss* unseren Dank für sein nimmermüdes Interesse und seine fördernden Ratschläge auszusprechen und ihm Dank zu sagen, dass er durch Zuwendung der Rockefeller-Stiftung die Anschaffung der erforderlichen Materialien ermöglichte.

Szeged, am 7. VII. 1934.

INDEX TOM. IV. FASC. 1—2.

IV. kötet 1—2. füzetének tartalomjegyzéke:

	Pag.
<i>Paul Fröhlich</i> : Das Temperaturoptimum phosphoreszierender Farbstofflösungen. (Tafel I.)	1—17
<i>S. v. Szentpétery</i> : Petrologische Verhältnisse des Fehérkő-Berges und die detaillierte Physiographie seiner Eruptivgesteine (Taf. II—V.)	18—123
<i>A. v. Kiss</i> und <i>M. Geszner</i> : Über die Ursachen der Farbenänderungen der Kobaltosalze in Neutralsalzlösungen	124—146
<i>E. A. Kocsis</i> und <i>L. Pollák</i> : Beiträge zur Fajans'schen Titration .	147—155

Az értekezések nyelvezetéért és tartalmáért a szerzők felelősek.

In Betreff des Inhaltes, der Übersetzung und der Schreibart der einzelnen Abhandlungen sind die Verfasser verantwortlich.

- Tomus I. Fasc. 1 : Dr. L. v. *Zombory*: Über die Bestimmung des
Kötet Füzet 1 : Mercurio—Ions mittels KCl—Lösung nach der
Fajans'schen Methode. Dr. E. A. *Kocsis*: Beiträge zur Kenntniss
der Nickelamminkomplexe. Dr. S. v. *Szentpétery*: Gesteinstypen
aus der Umgebung von Lillafüred (Tafel I.). Dr. v. E. *Lengyel*:
Der genetische Zusammenhang zwischen den Graniten und
Gneissen (Tafel II.). 5—
- Tomus I. Fasc. 2 : Dr. A. v. *Kiss* und Dr. J. *Bossányi*: Über die
Kötet Füzet 2 : Neutralsalzwirkung bei den Ionenreaktionen
Dr. v. E. *Lengyel*: 3. 4. 3'. 4'. 6'. — pentamethoxydiphenilmethan
— 2 — carbonsäure Kristalle. Dr. S. v. *Szentpétery*: Eruptivserie
im Savóstale bei Lillafüred (Tafel III.). Dr. v. E. *Lengyel*: Der
Etnaausbruch im Jahre 1928 und sein Gestein (Tafel IV.). E. R.
Schmidt: Die Eruptivgebiete bei Felsőpulya und Pálhegy (Tafel V.).
Dr. T. *Széki* und Dr. Elisabeth *Lakos*: Synthese des 2. 4. 5. —
Trimethoxyphenilalanins. 6—
- Tomus II. Fasc. 1 : T. *Széki*: Studien in der Phtalidreihe. S. v. *Szent-*
Kötet Füzet 1 : *pétery*: Neuere Beiträge zur Petrologie des
Lillafüreder Savóstales (Tafel I.). Dr. R. *Uzonyi*: Beiträge zur
Petrographie des nördlichen Teiles des Börzsönyer Gebirges.
Dr. E. *Lengyel*: Berichtigung. 5—
- Tomus II. Fasc. 2 : *Haraszti József*: Az asaronsav származékai.
Kötet Füzet 2 : S. v. *Szentpétery*: Quarzporphyr des Bagoly-
berges bei Lillafüred I. (II, III. Tafel). *Náray-Szabó István*: Szilikátok
rendszere II. *Győrfy István*: Magas-Tátra i kavics-collectio. I ábrával. 6—
- Tomus II. Fasc. 3 : *Kovács-Oskoldás Margit*: Egy új diketonról, ke-
Kötet Füzet 3 : tonsavról és azok néhány származékáról.
S. v. *Szentpétery*: Daten zur Physiographie der Mesoeruptive
einiger Hochgebirge. Á. v. *Kiss*: Über die Katalyse bei den Ionen-
reaktionen. I. Über die Katalyse der Persulfat-Jodionenreaktion
durch Kobaltkomplexe. *Sükösd József*: Phenolokból és acetonból
előállított új vegyületekről és származékairól. 5—
- Tomus III. Fasc. 1—2 : *Ifj. Vidacs Aladár*: Adatok a Kis-Fáttra közet-
Kötet Füzet 1—2 : tani ismeretéhez. (I. Tábla.) Á. v. *Kiss*:
Über den Einfluss von Nichteletrolyten auf die Geschwindigkeit
von Ionenreaktionen. vitéz E. *Lengyel*, I. *Findly* und T. *Szelényi*:
Beiträge zur Petrographie der Hohen Tátra. (II. Tafel.) Á. v. *Kiss*:
Über die Neutralsalzwirkung bei der Hydrolyse des Essigsäure-
anhydrids. S. v. *Szentpétery*: Physiographie und Genesis der
Diabasarten des Bükker Ortásberges. (III.-IV.-V. Tafel.) . . . 6—
- Tomus III. Fasc. 3 : A. v. *Kiss* und I. *Bossányi*: Über den Mecha-
Kötet Füzet 3 : nismus der Monobromacetat- und Xantho-
genationenreaktion. A. *Vidacs*: Étude sur le rôle du quartz dans
les roches de la partie orientale de la Petite-Fáttra. E. *Lengyel*
vitéz: Die geologischen und petrographischen Verhältnisse der
Umgebung von Komlóska. (Taf. VII.) S. v. *Szentpétery*: Porphy-
ritserie ober Hámor im Bükkgebirge. (Tafel VIII—IX.) . . . 5—